

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE
de DOCTEUR - INGENIEUR

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
Université de PARIS VI

par

Monsieur Constantin BARBULESCU

Ingénieur

pour obtenir le grade

de Docteur-Ingénieur

=====

Sujet de la thèse : APPLICATION DE CONSIDERATIONS STRUCTURALES
AU RECUIT INDUSTRIEL DU VERRE.

Soutenue le 22 Octobre 1971

devant la Commission d'Examen :

Monsieur F. ABELES Président

Monsieur S. LOWENTHAL Examineur

Madame A. WINTER Rapporteur

Monsieur R. LAMBLETT Membre invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE
de DOCTEUR - INGENIEUR

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
Université de PARIS VI

par

Monsieur Constantin BARBULESCU
Ingénieur
pour obtenir le grade

de Docteur-Ingénieur

=====

Sujet de la thèse : APPLICATION DE CONSIDERATIONS STRUCTURALES
AU RECUIT INDUSTRIEL DU VERRE.

Soutenue le 22 Octobre 1971

devant la Commission d'Examen :

Monsieur F. ABELES Président

Monsieur S. LOWENTHAL Examineur

Madame A. WINTER Rapporteur

Monsieur R. LAMBERT Membre invité

A mes parents,

à ma femme,

à mon fils.



J'exprime ici ma profonde gratitude à Monsieur ABELES, Professeur à l'Université de PARIS VI, d'avoir accepté de soutenir ce travail et d'assurer la présidence du jury.

Que Monsieur LOWENTHAL, Professeur à l'Université de PARIS-SUD, et Monsieur LAMBERT, Directeur de l'Institut du Verre de PARIS, qui ont accepté de faire partie du jury soient assurés de ma reconnaissance.

Je suis très profondément reconnaissant à Madame WINTER, Directeur du Laboratoire des Verres du CNRS, de l'aide scientifique et des encouragements qu'elle m'a prodigués pour réaliser ce travail et d'avoir bien voulu être membre du jury.

J'exprime à tout le personnel du Laboratoire des Verres et en particulier à Monsieur et Madame PROD'HOMME, mes remerciements pour la collaboration technique efficace qu'ils m'ont constamment apportée et la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je remercie aussi Mademoiselle DEROBERT pour l'accueil favorable qu'elle m'a réservé à l'Institut du Verre où certaines mesures ont été effectuées.

Je tiens à remercier le personnel du Laboratoire de l'Usine Verriere de Bucarest et j'associe à mes remerciements l'équipe du Laboratoire des Verres de l'Institut de Recherche sur les matériaux de construction à Bucarest pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués et les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Que l'ACTIM qui a rendu ce travail possible grâce au soutien qu'elle m'a accordé lors de mon séjour en France reçoive ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Mademoiselle DOBRICIC, Mademoiselle DELIZEE, Madame GELEOC et Monsieur CORDELIER pour leur collaboration dans la réalisation pratique de ce document.

Que les personnes qui, de près ou de loin, m'ont fait part de leurs remarques, de leurs conseils et m'ont encouragé à persévérer trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Plan du Travail

I INTRODUCTION

II HISTORIQUE

III ETUDE DU VERRE PLAT

- A - Conditions de travail à l'échelle industrielle
- B - Essais de laboratoire sur le verre d'usine
- C - Discussion des résultats
- D - Etablissement de méthodes de contrôle du recuit du verre plat
- E - Application à l'élaboration d'un cycle de recuit
- F - Mode opératoire
- G - Conclusions

IV ETUDE DU VERRE A BOUTEILLE

- A - Description du verre employé
- B - Discussion des résultats
- C - Etablissement d'une méthode de contrôle du recuit industriel
- D - Conclusion

CONCLUSIONS GENERALES

ANNEXE

- A - Méthodes de mesures utilisées pour le verre plat
- B - Méthodes de mesures utilisées pour le verre à bouteille

I - INTRODUCTION

Les objets en verre sont produits par des techniques, qui bien que diverses ont toutes certains points communs.

Ainsi, après la fusion du mélange vitrifiable dans un four, le verre prend son volume bien défini par formage, soufflage, pressage, étirage, laminage, etc. et il est généralement suivi d'un traitement thermique : la trempe ou le recuit ; celui-ci conditionne dans une certaine mesure les propriétés du verre à température ambiante.

La trempe est produite par un refroidissement très rapide destiné à figer les couches extérieures de la pièce en verre sans que le problème d'homogénéisation ou de stabilisation de la masse vitreuse intervienne. Le recuit par contre, concerne la masse vitreuse dont on veut améliorer la qualité. Il peut être de longue durée pour certains verres spéciaux tels que les verres d'optique pour lesquels le recuit constitue un traitement effectué soigneusement en complément du processus habituel de fabrication. Pour les verres courants, tels que les verres à vitre, le recuit est rapide et généralement inclus dans le cycle de refroidissement global à partir du bain.

Le contrôle de la qualité du verre obtenu dans ces conditions, est fait, en général, par mesure des tensions, dont la présence dans la masse vitreuse se manifeste sous forme de biréfringence. Ce phénomène très apparent et facile à déterminer, concerne la masse dans son ensemble. Il prend son origine lors d'un refroidissement, quand l'extérieur d'une pièce en verre devient solide et comprime l'intérieur encore liquide.

La qualité du verre courant est fréquemment jugée uniquement d'après l'importance de ces tensions, or la solidification vitreuse s'accompagne également d'une réorganisation de la structure qui influe sur la qualité de la masse vitreuse et les mesures de tensions n'en tiennent pas compte.

Le but principal de ce travail est de montrer l'importance que peut avoir la réorganisation structurale dans le problème d'un recuit rapide ainsi que de mettre en évidence l'insuffisance du contrôle de qualité exécuté uniquement par les mesures de tensions.

Deux genres de verres seront considérés : un verre plat étiré et un verre à bouteilles.

Ces deux verres sont produits industriellement, mais leur cycle de refroidissement n'a pas été jusqu'ici l'objet d'une étude détaillée. Nous nous sommes proposé de montrer l'importance de la vitesse de refroidissement sur les changements qui se produisent dans le verre lors de sa solidification. Celle-ci est progressive et s'accomplit dans une région de température appelée "domaine de transformation" dans lequel le verre acquiert les propriétés qu'il garde à la température ambiante.

De nombreuses études ont été faites sur ce domaine ; différents chercheurs ont déterminé avec précision l'évolution thermique des constantes physiques telles que l'indice de réfraction (10, 36), la densité (2, 12), la dilatation (19) et la viscosité (32, 33). L'accent a été mis généralement sur la nécessité d'un refroidissement long. Pour les refroidissements rapides on se contentait jusqu'alors de considérer les effets de tensions qui naissent à la température de la limite supérieure du domaine de transformation et dont la présence masque souvent d'autres phénomènes (65).

Nous avons donc cherché à préciser l'aspect de la solidification vitreuse lors d'un refroidissement rapide et à appliquer les résultats obtenus à la technologie verrière. Nous avons montré qu'il est possible d'améliorer le rendement et la qualité d'une production industrielle.

Nous décrirons d'abord avec quelques détails les techniques verrières employées en usine pour pouvoir les juger utilement, et nous étudierons ensuite les verres fabriqués en ce qui concerne leur évolution dans le domaine de transformation. Cette étude sera conduite au moyen de mesures de l'indice de réfraction, de la densité et dans certains cas du coefficient de dilatation et de la viscosité. Les mesures de l'indice de réfraction et de la densité sont faites principalement à la température ambiante sur des échantillons qui ont subi un traitement thermique approprié.

Nous avons pu ainsi établir une courbe de refroidissement accéléré : le gain de temps est de l'ordre de 26 % et le verre obtenu est mieux recuit, donc de meilleure qualité.

II - HISTORIQUE

L'étude systématique des tensions a été faite en premier lieu par Adams et Williamson (1) qui ont introduit la notion de tensions temporaires et de tensions permanentes pouvant se manifester dans le verre. Les tensions temporaires apparaissent dans le verre sous l'effet d'un gradient thermique et sont dues au fait que les différentes parties se dilatent de différentes manières ; elles disparaissent avec la cause.

Les tensions permanentes naissent dans le verre lorsqu'un gradient de température existe déjà dans un verre à l'état plastique lors de l'égalisation de la température.

En partant de la relation de Maxwell (39) sur la relaxation des tensions, Adams et Williamson ont proposé la formule empirique suivante :

$$\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta_0} = A't$$

δ - différence de chemin optique sur la longueur l

t - temps

δ_0 - différence de chemin optique pour $t = 0$

où $A' = A/l$

$$\log A = M_1 T - M_2$$

M_1 et M_2 = constantes

La biréfringence est reliée à la tension F qui la produit par l'équation suivante :

$$S = BF l$$

dans laquelle la constante B est le coefficient optique de tensions correspondant au retard relatif introduit par les tensions.

Son unité est le Brewster exprimé en $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ ou $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{bar}$

On a :

$$\frac{1}{F} - \frac{1}{F_0} = ABt \quad \text{où } F_0 = \text{tension quand } t = 0$$

$$A' = A/l$$

on a donc $-\frac{dF}{dt} = ABF^2$

c'est à dire que la vitesse de relachement des tensions est proportionnelle au carré de la valeur de celles-ci et non à la puissance simple comme le considère Maxwell.

La formule d'Adams et Williamson, bien que déjà ancienne, continue à être utilisée dans la technique verrière. Sa validité a été confirmée par de nombreux auteurs (*) qui ont précisé les conditions de son emploi pour les différentes fabrications verrières ; ils ont établi des régimes de recuit appropriés aux besoins (**).

L'évolution de la viscosité, en fonction de la température, joue évidemment un rôle important dans le phénomène de relaxation des tensions et Littleton & Roberts (33) ont introduit comme point de référence celui où $\eta = 10^{13}$ p : on l'appelle point de recuit. Il est important et souvent utilisé comme repère dans le recuit du verre courant.

Par ailleurs, Redston & Stanworth (48), en se basant sur la théorie de Maxwell de la relaxation des tensions, ont calculé des cycles de recuit en tenant compte de l'évolution de la viscosité avec le temps. A partir de ces calculs ils ont établi une série d'abaques pouvant être utilisées en usine.

L'effet des tensions sur les propriétés optiques des verres est étroitement lié à leurs compositions. Le coefficient optique des tensions "B" peut être positif, nul, ou négatif. Weyl (71) cherche l'explication de cette variation dans la polarisation des atomes composant le verre sous l'action des contraintes. Lorsque les anions sont petits et les cations plus polarisables, on a $B < 0$. Lorsqu'on ajoute des anions polarisables B augmente, passe par zéro et devient positif.

Comme il a été précisé précédemment, la biréfringence, dans les verres est très apparente et pendant longtemps on a cherché à résoudre, uniquement par la suppression des tensions, les différents problèmes posés par le recuit du verre.

Mais, en réalité, le problème est plus complexe et il est lié au phénomène de la solidification progressive du verre qui se matérialise dans un régime de température appelé le domaine de transformation. Dans ce domaine où le réseau vitreux acquiert sa forme permanente, la viscosité passe de 10^8 p à la température de la limite supérieure de ce domaine à 10^{15} p à la température de sa limite inférieure. Il s'ensuit que dans ce domaine, se produit une grande variation de la vitesse d'évolution de la structure quand la température varie et à chaque

*) Voir bibliographie n° 6,32,32,51,73

**) Voir bibliographie n° 16,31,37,65,72

température correspond un état structural d'équilibre bien défini, qui est atteint après un temps d'autant plus long que la température est plus basse. Lorsque le verre est refroidi trop rapidement, la structure ne peut pas suivre la température et, à une température plus basse, elle est figée dans un état correspondant à une température plus élevée (appelée par Tool⁽⁶⁴⁾ température fictive). La stabilisation n'est alors pas atteinte. Si un gradient thermique existe dans le verre les différentes parties peuvent ne pas évoluer de la même façon et une hétérogénéité structurale s'installe, ce qui est encore plus grave.

Les différents aspects de la trempe et du recuit des verres sont liés à la manière dont le verre dans son ensemble réagit dans le domaine de transformation pendant le refroidissement. Les tensions naissent dans ce domaine, principalement vers la limite supérieure, quand la viscosité est relativement grande ; mais la structure continue à évoluer aux températures plus basses. Le verre peut ne pas présenter de tensions et n'être pas homogène dans sa masse insuffisamment stabilisée.

La façon dont la vitesse d'évolution de la structure tend vers son état d'équilibre a été étudiée au moyen de mesures de constantes physiques : principalement l'indice de réfraction ainsi que la densité et le coefficient de dilatation.

Différents chercheurs ont proposé pour l'évolution de l'indice de réfraction, à température constante, dans le domaine de transformation, les formules suivantes :

$$n = n_T + (n_o - n_T) e^{Bt} \quad \text{Winter (70)}$$

$$\frac{1}{n_o - n} - \frac{1}{n_e - n_o} = At \quad \text{Mac Master (36)}$$

$$\frac{dn}{dt} = n (n_e - n) e^{n/p} \quad \text{Collyer (10)}$$

où n est l'indice de réfraction au temps t

n_o l'indice de réfraction au temps t_o

n_T l'indice de réfraction d'équilibre à la température T et B, A, p , sont des paramètres.

Un verre est considéré en équilibre à une température donnée quand ses propriétés physiques, donc sa structure, ne varient plus avec le temps.

Le recuit d'un verre est un traitement thermique devant assurer son homogénéité et sa stabilisation, compatibles avec l'usage auquel il est destiné. Ne tenant compte que d'une partie des phénomènes, les mesures de tensions ne définissent pas forcément la qualité du recuit d'un verre.

III - PARTIE EXPERIMENTALE CONCERNANT LE VERRE PLAT

Dans l'étude sur le verre plat, on a jugé utile de préciser dès le début, les conditions exactes dans lesquelles s'effectue l'étirage de ce verre en usine. Ensuite nous avons fait des essais en laboratoire, afin de mieux déterminer pour ce verre les propriétés physiques, leur évolution en fonction du temps et de la température. Un aperçu sur les conditions de fabrication et les travaux de laboratoire nous a permis de faire une analyse comparative et d'établir une nouvelle courbe de recuit.

La composition chimique pondérale moyenne du verre déterminée par plusieurs analyses est la suivante :

SiO_2	71,63 %	CaO	7,81 %
Al_2O_3	1,20 %	MgO	3,74 %
Fe_2O_3	0,17 %	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	15,45 %

A - Conditions de travail à l'échelle industrielle

Afin de mettre en évidence les possibilités de la conception que nous nous proposons d'appliquer, nous avons choisi une étireuse de type Fourcault, de très petite hauteur, qui travaille à petites vitesses. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Hauteur totale	5,40 m
Hauteur du caisson	3,30 m
Largeur de la feuille	1,80 m
Largeur utile	1,60 m
Vitesse d'étirage maximum :	
- pour épaisseur 3 mm	78 cm/minute
- pour épaisseur 2 mm	115 cm/minute

L'étireuse est placée au-dessus d'un four dans lequel se fait la fusion. La feuille de verre passe entre des paires de rouleaux situés à différentes hauteurs du caisson.

Le caisson par lequel passe le verre est muni de volets, répartis en trois séries selon la largeur. Ils sont équidistants en hauteur et en largeur. Chaque volet est commandé séparément. Leur ouverture ou fermeture permet de régler dans une certaine mesure le cycle de refroidissement.

Sur la figure 1 sont indiqués : la position de l'étireuse au dessus du niveau du bain, les points de mesure de température et leur hauteur au-dessus de la surface du verre liquide.

La distribution de la température moyenne dans le four est donnée sur la figure 2, et les points de mesures de la température sont portés sur la figure 3.

Etant donné l'existence du gradient thermique sur la largeur de la feuille de verre, nous avons mesuré aussi les températures sur trois niveaux différents, du centre vers les bords, de 5 en 5 cm. Les valeurs moyennes sont données sur le tableau I.

De plus, afin d'analyser l'importance du rôle joué par le gradient thermique, nous avons porté sur la figure 4 les températures correspondant à trois niveaux de la feuille étirée (le niveau correspondant à 600°C , les niveaux A et B du tableau I) placés dans la partie supérieure de l'étireuse. Pour cet essai, la vitesse d'étirage est constante. Ainsi, après une minute et vingt trois secondes, l'ensemble de la feuille sortie du bain, monte jusqu'au niveau B. La température mesurée sur les bords de la feuille est à ce moment de 496°C alors qu'elle est encore de 525°C en son centre. Les flèches indiquent les endroits du bord se trouvant à la même température qu'au centre. Plus la pente K des flèches est grande plus le gradient de température entre le bord et le milieu est élevé.

Pendant la période d'observation les températures ont été mesurées toutes les heures. Dans le tableau II nous donnons ces températures, déterminées durant une journée de travail. Elles ont été mesurées par des thermocouples placés généralement au-dessous des rouleaux et vers le centre du ruban aussi près que possible de la surface du verre. La température de la racine de la bulbe a été déterminée à l'aide d'un pyromètre à radiation.

Par exemple si on regarde le tableau II on peut se rendre compte que :

- le jour VI où nous avons étiré un verre de 3 mm d'épaisseur, l'ouverture partielle du quatrième volet augmente légèrement la vitesse de refroidissement.
- le jour VIII, pour un verre de même épaisseur et à vitesse égale à celle du jour VI, le palier marqué sur le tracé correspondant au jour VI a disparu quand le 8ème volet est ouvert pendant la première heure et que tous les volets, sauf les trois premiers, sont ouverts pendant les dernières heures.
- le jour IX, l'ouverture du 7ème volet fait baisser la température mesurée en B. Il semble donc que l'ouverture d'un volet placé en haut a une influence relativement grande sur le refroidissement de la feuille.

Il faut souligner qu'en pratique industrielle le régime thermique de l'étireuse varie beaucoup. Il dépend de nombre de facteurs tels que : l'épaisseur du verre, la vitesse d'étirage, la température extérieure, les petites variations de compositions. En outre dans ces conditions de travail il y a sur l'étireuse peu de thermocouples ou de dispositifs destinés à contrôler un régime de refroidissement bien défini.

On exige seulement que le verre ne casse pas trop à la découpe après la sortie de la machine et, seulement quand le pourcentage de casse est trop grand, on mesure la biréfringence au moyen d'un polariscope.

Parfois on emploie aussi la méthode d'ombroscopie pour faire un contrôle supplémentaire de l'homogénéité de la masse du verre. Le contrôle des inclusions se fait à l'oeil nu et sert à éliminer les parties défectueuses.

La composition chimique est contrôlée par des analyses de laboratoire.

Les modifications du régime thermique s'effectuent généralement au moment où l'on change l'épaisseur, soit à l'aide des volets qui sont plus ou moins ouverts, soit par un changement de la vitesse d'étirage qui entraîne aussi la variation de l'apport de chaleur au verre étiré. Les figures 5 et 6 représentent les courbes de variation de températures journalières moyennes établies ; à chaque courbe correspond une vitesse d'étirage légèrement différente.

Il est à souligner que lors de l'étirage présenté plus haut, le recuit se confond bien avec le processus de fabrication.

Le cycle entier de refroidissement dont dépend une partie du recuit, ne se fait pas sur l'étireuse selon une courbe de recuit préalablement établie et bien précisée⁺.

B - Essais de laboratoire sur le verre d'usine

Pour mettre en évidence les inégalités du traitement thermique subi par le verre dans l'étireuse, nous avons mesuré l'indice de réfraction de 89 petits échantillons (4 x 4 x 1 mm) taillés dans différentes feuilles étirées. Cet indice varie de 1,5180 à 1,5190, avec un nombre maximum d'échantillons présentant la valeur $n = 1,5181$. (voir tableaux III et IV)

Nous avons également déterminé la variation horaire et journalière de l'indice de réfraction. Le tableau V donne les résultats des mesures sur des échantillons prélevés en différents endroits de la feuille et à différentes heures d'étirage pendant quatre jours.

Il est intéressant de montrer la distribution des valeurs des maxima, minima et moyennes, ainsi que les écarts présentés par l'indice de réfraction (figure 7). Les maxima correspondent en général au centre tandis que les minima se trouvent au bord.

D'autres mesures ont été faites au laboratoire afin de déterminer l'évolution d'autres constantes physiques de ce verre dans le domaine de transformation, en fonction de la température et du temps, comme cela a été signalé précédemment.

Nous nous sommes proposés d'utiliser des moyens techniques aussi simples que possible, facilement adaptables dans la pratique industrielle.

⁺ Le niveau technique parfois insuffisant du personnel utilisant la machine, en est peut-être la raison.

En premier lieu, nous avons déterminé la variation du coefficient de dilatation en fonction de la température. Les mesures ont été faites sur deux échantillons : un échantillon pris directement à l'étireuse et un échantillon ayant subi un recuit standard de laboratoire.

La figure 8 présente les courbes de dilatation $\Delta l/l$ de ces deux échantillons. Ces courbes servent habituellement dans l'industrie à déterminer la température T_g , à laquelle le verre présente une viscosité de 10^{13} Poises. L'intersection des tangentes tracées aux points A et B indique cette température. Dans le cas du verre recuit la température T'_g est supérieure à T_g .

Pour mieux préciser la température de la limite inférieure du domaine de transformation, nous avons déterminé la variation de la densité de ce verre quand la température baisse. Pour ce faire on a porté une série d'échantillons à 550°C , température à laquelle commençait le refroidissement. Aux températures déterminées d'avance on sortait un échantillon du four et on déterminait la différence de sa densité par rapport à celle d'un verre étalon dont la densité reste constante.

La figure 9 présente l'accroissement de densité en fonction de la température. Il augmente jusqu'à la limite inférieure du domaine de transformation et diminue ensuite.

Afin de déterminer la position en température de ce domaine, nous avons aussi étudié l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du traitement thermique appliqué aux échantillons sortis directement de l'étireuse. Le mode opératoire était similaire à celui utilisé dans l'étude de la variation de la densité mais on procédait lors d'une chauffe : de petits échantillons étaient placés dans un four et quand la température montait au niveau décidé d'avance, on sortait quelques échantillons du four en les refroidissant rapidement à l'air. On mesurait ensuite leur indice de réfraction.

Le tableau VI présente les résultats des mesures faites sur les échantillons bruts (n_o) ainsi que celles faites sur les échantillons traités (n_T). La figure 10 montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température ainsi que celle de la variation de l'indice Δn . Afin de compléter cette étude nous avons déterminé par une méthode similaire l'évolution de l'indice de réfraction dans le domaine de transformation, en fonction du temps à des températures constantes afin de déterminer les valeurs des indices de l'équilibre correspondant aux différentes températures de ce domaine.

Le tableau VII donne les résultats obtenus : $n_{\max} = 1,5200$ correspondant au verre le mieux stabilisé, est obtenu à $T = 500^{\circ}\text{C}$ et pour les températures plus basses, Pour les températures plus élevées il diminue et pour $T = 600^{\circ}\text{C}$ on a $n_{\min} = 1,5177$.

Cela revient à appliquer au verre plat la méthode de détermination du domaine de transformation déjà utilisée dans le recuit du verre d'optique (70).

Etant donné que la viscosité joue un rôle important dans les différents aspects du changement de la structure vitreuse et qu'elle est de plus utile dans les problèmes de fabrication, nous avons étudié son comportement dans le domaine de transformation. La figure 11 montre que cette variation est linéaire.

C - Discussion des résultats

Après avoir précisé les conditions pratiques de fabrication du verre et étudié ce matériau, nous avons cherché à faire une courte analyse comparative entre les vitesses d'étirage, l'épaisseur du verre et la courbe de refroidissement appliquée.

Nous avons produit du verre plat de 2 et 3 mm d'épaisseur et la correspondance entre l'épaisseur et la vitesse d'étirage dans nos observations est la suivante :

Jour	vitesse d'étirage en cm/minute	épaisseur en mm
I	112	2
II	115	2
III	103	2
IV	110	2
V	112	2
VI	70	3
VII	71	3
VIII	70	3
IX	76	3

Nous avons mis en évidence par l'étude des constantes physiques, en particulier par celle de l'indice de réfraction, deux genres de défauts du recuit industriel. D'abord, la dispersion de l'indice de réfraction qui s'étend sur 10 unités de la quatrième décimale (figure 7) montre l'irrégularité du traitement thermique employé. Par ailleurs, le niveau général de ces constantes indique une médiocre stabilisation comme on peut le voir sur la figure 8 représentant la dilatation. Il y a une relation étroite entre la forme des courbes de recuit et la valeur de l'indice de réfraction du verre comme nous pouvons nous en rendre compte d'après le tableau V, sur lequel sont portées les valeurs des indices de réfraction mesurées en plusieurs endroits de la feuille à différents instants.

Nous constatons que $n_{II} > n_I$ et que $n_{VII} > n_{VIII}$: en se référant aux courbes de refroidissement des figures 12 nous constatons par exemple que le verre est resté plus longtemps dans le domaine de transformation le jour II que le jour I et qu'il en a été de même pour les jours VII et VIII. Le verre traverse alors le domaine de transformation en paliers.

Mais les mesures d'indice de réfraction présentées au tableau V mettent aussi en évidence que des différences peuvent apparaître dans la fabrication au cours d'une même journée.

Nous référant aux courbes de refroidissement correspondantes (figure 12), nous comprenons que c'est la durée du séjour du verre dans le domaine de transformation qui conditionne la valeur de l'indice de réfraction.

Le tableau V montre également la présence d'une variation de l'indice de réfraction sur la largeur de la feuille, en raison de l'existence d'un gradient de température, car le verre est moins chaud aux bords de la feuille qu'au centre.

D'autre part les valeurs moyennes de l'indice de réfraction (n_m) suggèrent une généralisation des phénomènes observés. En haut de la figure 7 se placent les indices de réfraction des échantillons prélevés dans la partie centrale de la feuille (à une exception près) et en bas de cette figure ceux correspondant au bord de la feuille. Or nous avons trouvé des températures plus élevées au centre du ruban et des températures plus basses vers les bords (figure 4). Il en résulte que deux parties d'un même morceau de verre, traversant le domaine de transformation plus ou moins vite ont

finalement des indices de réfraction différents eux aussi. A vitesse d'étirage identique, il se trouve que la partie chaude reste plus longtemps dans le domaine de transformation que la partie froide.

Comme nous l'avons mentionné précédemment (voir page 6) la régulation de la température au cours de l'étirage, à l'intérieur du caisson, se fait par l'ouverture et la fermeture des volets et sur le tableau II sont portées les données correspondantes qui indiquent les effets possibles de leur position.

La manipulation hasardeuse de ces volets, sans un plan pré-établi, pourrait expliquer nombre d'irrégularités en température observées sur l'étireuse.

L'allure des courbes des figures 5 et 6 illustre l'existence d'une relation entre le cycle de refroidissement et la vitesse d'étirage ; mais, même à épaisseur constante et à vitesse constante d'étirage on observe la présence de variations de température dues à d'autres facteurs signalés plus haut tels que l'ouverture ou la fermeture des volets, la variation de la température d'arrivée du verre fondu ou de la température extérieure (voir figure 12).

De ce qui précède on peut tirer les remarques suivantes :

- la vitesse d'étirage n'est pas toujours identique pour une même épaisseur de verre.
- l'allure des courbes de refroidissement peut ne pas être semblable pendant une même journée, bien que leur aspect général ne change pas.
- le passage à travers le domaine de transformation, important pour le recuit du verre, ne se fait pas de la même façon, le verre y étant maintenu plus ou moins longtemps.

Sur la figure 13 nous présentons à une échelle agrandie l'allure de plusieurs cycles de refroidissement dans le domaine de transformation. En rapprochant ces données de celles qui sont obtenues par les mesures d'indice de réfraction, on constate l'importance de la forme de ces cycles. En particulier le temps de séjour du verre à des températures plus élevées

du domaine de transformation (où les vitesses d'évolution de la structure sont les plus rapides) joue un rôle primordial dans les propriétés du verre à température ambiante.

D - Etablissement de méthodes de contrôle du recuit du verre plat

Pour établir une méthode de contrôle de l'état du recuit du verre plat, nous pouvons nous baser sur le comportement de l'indice de réfraction en fonction de la température tel qu'il est présenté sur le tableau VII. En effet cette étude nous indique la valeur maximum de l'indice de réfraction qu'il est possible d'obtenir par un traitement thermique à une température donnée avec le verre considéré. L'indice de réfraction augmente dans le domaine de transformation quand la température baisse. Donc si la valeur de l'indice de réfraction d'un échantillon se situe à l'intérieur de ce domaine, elle indique la température la plus haute possible du traitement thermique subi par ce verre ; car à une température plus élevée cette valeur ne peut pas être atteinte.

Ainsi en partant du tableau V et de la figure 7, en prenant les valeurs moyennes des indices de réfraction obtenues pendant des jours différents et en les comparant aux valeurs d'équilibre données au tableau VII, on peut considérer que pour le jour I l'indice de réfraction correspond à une température minimum de 570°C , de 560°C pour le jour II, de 590°C pour le jour VII, etc. Nous proposons de noter ces valeurs : I_{570} , II_{560} , VII_{590} , etc.

Cette notation met à notre disposition un moyen très sûr de classification des différentes parties d'un verre à vitre mis à l'étude. A titre d'exemple, la plupart des échantillons qui possèdent un indice maximum (fig. 7) ont subi des traitements au-dessous de 560°C alors qu'aux valeurs de l'indice minimum correspondent des verres traités au-dessus de 570°C . Il s'agit donc d'une différence de qualité indiquant une différence de stabilisation.

Par ailleurs il faut également souligner la nécessité de tenir compte de l'existence d'un gradient de température sur la largeur d'un ruban de verre tel qu'il est présenté schématiquement sur la figure 4.

Plus l'angle K est grand, plus le gradient thermique est faible et mieux peut être assurée l'homogénéité du verre.

E - Application à l'élaboration d'un cycle de recuit

Il résulte des différents essais que nous avons faits, qu'il est possible de déterminer des conditions plus avantageuses d'utilisation de l'étireuse en améliorant simultanément l'homogénéité du verre et son degré de stabilisation. Nous avons déterminé le rôle de ces deux facteurs par une étude de l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température et du temps et nous avons constaté que le verre produit à l'usine n'était pas homogène et que sa stabilisation restait assez médiocre. En outre le régime thermique appliqué est assez variable : on a observé des changements horaires et journaliers du cycle thermique qui expliquent les inégalités de la qualité du verre produit.

Par ailleurs la vitesse d'étirage utilisée ne nous semblait pas très grande et, en premier lieu, nous avons décidé de l'accroître, de créer ensuite les conditions d'une meilleure homogénéisation et enfin seulement de chercher à obtenir un indice de réfraction plus élevé c'est-à-dire une meilleure stabilisation du verre. Un régime de refroidissement mieux adapté devrait permettre une vitesse d'étirage plus grande en donnant à la fois un verre plus homogène et mieux stabilisé.

Dans ces recherches nous avons été guidés par la ligne générale déjà établie pour les verres d'optique, bien qu'il s'agisse là d'un traitement thermique lent alors que pour le verre plat il doit être rapide.

Afin d'avoir la possibilité de comparer les résultats de nos essais, nous nous sommes limités au verre de 3 mm d'épaisseur, obtenu avec une vitesse d'étirage variant de 70 à 76 cm/minute.

Les caractéristiques de ce verre sont les suivantes : indice de réfraction moyen $n = 1,5183$, variation observée sur une feuille $\Delta n = 10 \cdot 10^{-4}$, domaine de transformation situé entre 500 et 600°C.

Par ailleurs nous avons constaté que nos essais effectués au laboratoire et sur la machine étaient insuffisants pour établir le meilleur régime de refroidissement étant donné l'étroite relation qui existe entre le traitement thermique et la vitesse d'étirage.

Afin de préciser exactement l'importance que peut avoir dans un refroidissement rapide, l'allure du passage à travers le domaine de transformation nous avons procédé aux essais supplémentaires suivants.

Nous avons porté à la température de la limite supérieure du domaine de transformation, des échantillons ayant l'indice de réfraction minimum et nous les avons refroidis rapidement jusqu'à une température située dans ce domaine. A cette température, ils étaient maintenus un temps suffisamment court pour que l'ensemble soit compatible avec la vitesse d'étirage envisagée. Ensuite les échantillons ont été figés à l'air.

Les essais ont été faits avec des vitesses de refroidissement correspondant à des vitesses d'étirage plus grandes que 76 cm/min., à savoir : 80 cm/minute, 90 cm/min., 95 cm/min., 100 cm/min.

Les indices de réfraction moyens des échantillons ainsi traités, ont été plus élevés que ceux du verre industriel, ce qui correspond à une meilleure stabilisation.

Pour la base d'établissement du nouveau régime thermique pour un ruban de verre de 3 mm d'épaisseur, nous avons choisi une vitesse d'étirage de 95 cm/min. et une température de stabilisation de 545°C située dans le domaine de transformation.

L'expérience a montré qu'en procédant de la façon décrite et en maintenant le verre environ 1 minute à 545°C, la valeur de l'indice de réfraction augmente de $5,10^{-4}$ par rapport à celle obtenue dans le traitement thermique industriel. La figure 14 présente la variation de l'indice de réfraction pour différentes vitesses d'étirage résultant du traitement thermique supplémentaire à 545°C. Le tableau VIII donne les valeurs correspondantes, on y a ajouté à titre de comparaison les variations d'indice de réfraction résultant de deux autres températures de stabilisation. Sur la figure 15 nous indiquons le temps nécessaire pour que le ruban de verre atteigne les différents niveaux A B C D E de la machine ainsi que les

températures correspondant à une vitesse d'étirage de 95 cm/min. On a marqué sur cette figure la position du domaine de transformation.

En se basant sur ces données on a établi un nouveau régime thermique dont les lignes principales sont les suivantes : d'abord un refroidissement très rapide à partir du bain de verre jusqu'à la température de la limite supérieure du domaine de transformation, soit environ 600°C, puis un léger ralentissement jusqu'à 545°C et maintient à cette température pendant environ 60 secondes, suivi d'un refroidissement moyen jusqu'à 490°C, puis un nouveau refroidissement, très rapide, jusqu'à la sortie de la feuille de l'étireuse.

Ce nouveau régime thermique, présenté sur la figure 16, donne la distribution de la température sur la hauteur de l'étireuse. La figure 17 montre la décroissance de la température en fonction du temps. (courbe A) A titre de comparaison on a tracé sur la même figure l'une des courbes correspondant à l'ancien régime thermique suivant la vitesse d'étirage de 76 cm/min. (courbe B) Cela montre clairement le gain de temps obtenu. Nous avons également marqué sur cette figure les valeurs de la viscosité dans la région de température où le verre acquiert ses propriétés de corps solide, car la variation de la viscosité est importante dans le problème de l'étirage.

La différence entre les deux courbes est significative. Si on observe le temps de séjour du verre dans le domaine de transformation on constate qu'avec le nouveau traitement, le verre traverse ce domaine en un temps plus de trois fois plus long qu'avec le traitement précédent. Il entre plus rapidement dans ce domaine et en sort plus tard. Le verre a ainsi la possibilité d'acquies une meilleure stabilisation même lorsqu'on emploie des vitesses plus grandes.

Afin de souligner l'importance du temps de séjour dans le domaine de transformation pour le verre à vitre, nous avons fait le rapport entre ce temps et celui de l'étirage complet, à savoir :

- | | |
|---|--------------|
| 1. - Hauteur totale de l'étireuse | 5,40 m |
| 2. - Temps d'étirage à 76 cm/min. | 426 secondes |
| 3. - Temps d'étirage proposé à 95 cm/min. | 342 secondes |

4. - Temps de séjour dans le domaine de transformation (t_1) pour le verre étiré à 76 cm/min.	47 secondes
5. - Temps de séjour dans le domaine de transformation (t_2) pour le verre recuit selon la vitesse proposée	153 secondes
6. - Rapport $R_1 = 5./3.$	0,447
7. - Rapport $R_2 = 4./2.$	0,110
8. - Rapport entre R_2 et R_1	4,06
9. - Rapport entre t_2 et t_1	3,25

Les quatre rapports nous montrent la grande différence qui existe entre les deux types de traitement thermique. Ils indiquent qu'avec le traitement thermique proposé, le verre est bien maintenu dans la région critique trois fois plus longtemps que par la méthode ancienne, de même on obtient un gain de l'ordre de 26 % sur le temps d'étirage (vitesse de 95 cm/min. au lieu de 76 cm/min.)

En même temps l'indice de réfraction moyen du verre passe de $n = 1,5183$ à $1,5187$ ce qui signifie une meilleure stabilisation. De plus, il semble que le régime proposé assure une meilleure homogénéité du verre, car la variation de l'indice de réfraction le long de la feuille passe de 10.10^{-4} à 5.10^{-4} . En vertu de ces considérations il nous semble utile de définir un coefficient de stabilisation.

Soit : n_M l'indice de réfraction maximum possible pour ce verre
 n_{76} l'indice de réfraction moyen du verre étiré à 76 cm/minute
 n_v l'indice de réfraction moyen du verre étiré avec une vitesse proposée qui maintient le verre durant un temps t à une température de palier T_p située dans le domaine de transformation.

En appelant I_s le coefficient de stabilisation, on a :

$$I_s = \frac{(n_M - n_{76}) - (n_M - n_v)}{(n_M - n_v)} \times 100$$

Si : ΔV est l'augmentation relative de la vitesse d'étirage en %

V_x la vitesse d'étirage proposée

et v_i la vitesse d'étirage appliquée auparavant

On a :

$$\Delta V = \frac{V_x - v_i}{v_i} \times 100$$

En prenant $v_i = 76$ cm/minute on a déterminé I_s et ΔV pour différentes vitesses d'étirage et différentes températures du domaine de transformation.

Le coefficient de stabilisation pour les quatre traitements thermiques différents (voir tableau IX) qui permettent d'augmenter la vitesse d'étirage, prend des valeurs variables à chaque température. Sa valeur passe par un maximum quand $V = 95$ cm/min. pour les températures de 545° , 540° et 90 cm/min. quand la température est de 550°C .

Ce tableau IX permet de nous guider dans le choix de la vitesse d'étirage optimale compatible avec les conditions de travail en usine.

D'une manière similaire nous allons essayer de définir un coefficient d'homogénéité I_H correspondant à une température de palier T_p .

Soit : $\Delta n_i = n_{\max} - n_{\min}$ la différence des indices de réfraction maximum et minimum du verre étiré à 76 cm/min.

et $\Delta n_{T_p} = n_{\max} - n_{\min}$ celle du verre étiré à une vitesse comportant un palier à la température T_p .

On a :

$$I_H = \frac{\Delta n_i - \Delta n_{T_p}}{\Delta n_i} \times 100$$

Le tableau X présente le coefficient I_H pour trois températures de palier T_p . Les chiffres de ce tableau viennent confirmer les conclusions données par le tableau IX quant à l'utilisation de la vitesse d'étirage de 95 cm/min. : il y a donc une relation étroite entre la vitesse d'étirage, l'allure de la courbe de recuit, le degré de stabilisation et l'homogénéité du verre plat.

Pour des raisons techniques, la vitesse de refroidissement appliquée en dessous de 500°C est inférieure à la vitesse maximum qui est considérée comme possible sans que le verre casse. On a en effet $V_{\max} = 10/a^2$ (a = demi-épaisseur), ce qui correspondrait dans notre cas à 363 cm/min. environ. Toutefois la vitesse d'environ 200 cm/min. proposée dans ce domaine est déjà supérieure à celle qui est employée actuellement sur ce type de machine et il serait difficile de l'accroître sans modifications de l'installation.

F - Mode opératoire

Du point de vue de la technologie de fabrication il est à recommander d'accélérer d'abord le refroidissement dans la partie supérieure du caisson de l'étireuse. L'application d'un nouveau régime thermique demande généralement des précautions spéciales bien déterminées. Il s'y ajoute un changement de vitesse d'étirage, ce qui augmente les difficultés.

Avant de procéder à des changements d'opérations faites sur la machine, le travail doit commencer par une étude de l'évolution du verre en fonction du traitement thermique. Aucun changement du rythme habituel du travail ne doit être entrepris avant que tous les travaux préliminaires faits au laboratoire ne soient terminés. Sans avoir toutes les données, il n'est pas possible de tenir compte de l'ensemble des facteurs qui influencent les phénomènes observés et des erreurs arrivent rapidement.

Ensuite, on doit en premier lieu changer l'ensemble du régime thermique avant d'augmenter la vitesse d'étirage qui doit se faire par étapes. Après chaque étape il convient de contrôler les progrès obtenus en mesurant des constantes physiques avant de passer à l'étape suivante.

Si, en raison de conditions pratiques, il n'est pas possible d'avoir la même température au centre et aux bords du ruban de verre, on doit essayer d'obtenir que tous les points situés à un même niveau suivent un cycle thermique identique dans le domaine de transformation bien que décalé en température d'un endroit à un autre.

L'influence de l'épaisseur du verre sur le cycle thermique doit être établie soigneusement ; la méthode habituelle du simple emploi du rapport entre les deux épaisseurs est nettement insuffisante et un travail préalable serait donc nécessaire pour que les meilleures conditions de fabrication soient assurées.

G - Conclusions

Nous avons appliqué des considérations basées sur l'évolution de la structure en fonction de la température et du temps, au problème du refroidissement du verre plat étiré.

Nous avons procédé initialement à l'étude des effets du traitement thermique sur ce verre et nous avons mis en évidence l'importance des phénomènes qui apparaissent dans le domaine de transformation même aux très grandes vitesses de refroidissement.

Etant donné que dans cette fabrication, le recuit est lié au régime d'étirage, nous avons mis au point un cycle thermique permettant d'une part l'accroissement du temps de séjour du verre dans le domaine de transformation, d'autre part l'accroissement sensible de la vitesse d'étirage. En même temps l'homogénéité du verre s'en trouve améliorée.

En utilisant des méthodes de travail simples et facilement adaptables au processus de fabrication, nous avons mis au point un moyen de contrôle du recuit du verre plat, qui n'est plus basé sur la simple mesure des tensions internes, car cette mesure, pourtant couramment employée, est nettement insuffisante.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE CONCERNANT LE VERRE A BOUTEILLE

Les bouteilles qui ont fait l'objet de notre seconde série d'essais, ont été produites sur une chaîne automatique composée d'un four où se fait la fusion, d'un feeder qui alimente la machine automatique⁺ de formage et d'une arche à recuit. La production est de 30 bouteilles/minute environ.

Le problème du recuit constituant une partie importante de cette étude, nous donnons quelques précisions concernant l'arche.

A l'entrée de l'arche la température est de 500°C environ et à la sortie du caisson approximativement de 270°C. Sur chaque paroi latérale de l'arche sont disposés des thermocouples distants les uns des autres de 1 m. A un certain nombre de ces thermocouples sont adjoints des régulateurs notés "R" qui permettent de maintenir des températures déterminées dans l'arche, les autres que nous notons "I" ne sont associés qu'à des indicateurs de température.

Un premier contrôle sommaire est effectué sur l'ensemble de la production et en cas de casse spontanée on procède sur place aux mesures de biréfringence. De toute façon un lot entier de bouteilles prélevé régulièrement est transféré au laboratoire où l'on procède, pour chacune d'elles, à la détermination de leur biréfringence et de leur résistance mécanique (donnée importante pour ce genre de récipient). Si la valeur de cette dernière est jugée insuffisante on détermine en outre le poids "P" et la capacité "C", car le rapport $R = P/C$ est considéré comme lié à la qualité de la production.

Afin de rechercher les raisons des irrégularités observées dans la production, nous avons choisi d'étudier l'influence des quelques facteurs suivants : la biréfringence présentée par les bouteilles, leur résistance mécanique et le rapport R correspondant, les variations du cycle de recuit auquel elles sont soumises ainsi que le rôle joué par l'épaisseur de la paroi.

⁺ Machine HARTHFORD IS 6

Arche à recuit de type COBELCOMEX

IV - PARTIE EXPERIMENTALE CONCERNANT LE VERRE A BOUTEILLE

Les bouteilles qui ont fait l'objet de notre seconde série d'essais, ont été produites sur une chaîne automatique composée d'un four où se fait la fusion, d'un feeder qui alimente la machine automatique⁺ de formage et d'une arche à recuit. La production est de 30 bouteilles/minute environ.

Le problème du recuit constituant une partie importante de cette étude, nous donnons quelques précisions concernant l'arche.

A l'entrée de l'arche la température est de 500°C environ et à la sortie du caisson approximativement de 270°C. Sur chaque paroi latérale de l'arche sont disposés des thermocouples distants les uns des autres de 1 m. A un certain nombre de ces thermocouples sont adjoints des régulateurs notés "R" qui permettent de maintenir des températures déterminées dans l'arche, les autres que nous notons "I" ne sont associés qu'à des indicateurs de température.

Un premier contrôle sommaire est effectué sur l'ensemble de la production et en cas de casse spontanée on procède sur place aux mesures de biréfringence. De toute façon un lot entier de bouteilles prélevé régulièrement est transféré au laboratoire où l'on procède, pour chacune d'elles, à la détermination de leur biréfringence et de leur résistance mécanique (donnée importante pour ce genre de récipient). Si la valeur de cette dernière est jugée insuffisante on détermine en outre le poids "P" et la capacité "C", car le rapport $R = P/C$ est considéré comme lié à la qualité de la production.

Afin de rechercher les raisons des irrégularités observées dans la production, nous avons choisi d'étudier l'influence des quelques facteurs suivants : la biréfringence présentée par les bouteilles, leur résistance mécanique et le rapport R correspondant, les variations du cycle de recuit auquel elles sont soumises ainsi que le rôle joué par l'épaisseur de la paroi.

⁺ Machine HARTHFORD IS 6

Arche à recuit de type COBELCOMEX

Dans les essais présentés nous avons maintenu, autant que possible, pour chaque série d'essais, des conditions identiques de fusion et de formage afin de pouvoir dégager les effets du recuit.

A - Description du verre employé

La composition chimique de ce verre, de couleur verte, est la suivante (en % pondéral) :

- SiO ₂	72,58	- Al ₂ O ₃	2,06	- Fe ₂ O ₃	0,39
- CaO	10,21	- MgO	0,20	- Na ₂ O	13,20
- K ₂ O	0,36	- SO ₃	0,13	- F	0,15
- Cr ₂ O	0,27	- TiO ₂	0,04	- BaO	0,31

Ses propriétés physiques sont les suivantes :

- Coefficient de dilatation	(20 - 300°C)	=	93.10 ⁻⁷
- Module d'élasticité		=	11,83 Kgf/cm ²
- Module de torsion		=	4,98 Kgf/cm ²
- Coefficient de Poisson		=	0,202
- La viscosité est donnée sur le tableau XI et la figure 18.			

Sur la figure 19 nous présentons le schéma d'une bouteille sur lequel sont indiqués les différents endroits où nous avons effectué des mesures d'épaisseur, de biréfringence et de densité.

Trois séries d'essais ont été envisagées. Lors de la première série nous avons déterminé l'allure de plusieurs cycles thermiques du recuit employé à l'usine auxquels sont soumises les bouteilles. Ces cycles correspondent à huit jours de travail d'usine. Nous avons également déterminé la biréfringence de ces bouteilles à la suite de ces recuits.

Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 20 et sur le tableau XII.

La deuxième série d'essais a trait aux verres ayant tous subi un même cycle de recuit dont l'allure est présentée sur la figure 21. Pour faire une étude plus détaillée de ces bouteilles nous avons déterminé d'abord la variation de l'épaisseur d'une paroi en la mesurant aux niveaux UMF définis à la figure 19. On a ensuite établi la distribution de la biréfringence correspondante à ces endroits de même que le rapport $R = P/C$ et la résistance mécanique. Les résultats sont présentés sur le tableau XIII : chaque donnée représente une moyenne des mesures faites sur 10 échantillons.

Finalement, afin de se placer dans les conditions de fabrication, la troisième série d'essais a été faite sur des verres ayant été soumis à sept cycles de recuit différents observés couramment sur la machine. Ils sont présentés sur les figures 22 et dans le tableau XIV.

De chaque cycle nous avons prélevé un groupe de cinq bouteilles sur lesquelles nous avons mesuré la distribution de la biréfringence au niveau moyen M (fig. 19) et la variation de l'épaisseur. Pour chaque groupe nous avons déterminé le rapport $R = P/C$ ainsi que la résistance mécanique. Les tableaux XV résument ces résultats.

B - Discussion des résultats

Nous nous proposons d'analyser les résultats obtenus du point de vue des relations entre le recuit appliqué, la biréfringence qui en résulte et la résistance mécanique obtenue.

Tout d'abord il faut souligner l'importance de la variation de l'allure des cycles de recuit (fig. 20 et 22). Les bouteilles entrent dans l'arche à des températures qui varient entre 500°C et 560°C, les températures maxima oscillent entre 560 et 615°C et pour certains cycles un palier est observé à $T_{\max}$. Par ailleurs la vitesse de refroidissement diffère également d'un cycle à l'autre. Il n'est donc pas étonnant qu'à partir de ces traitements inconstants nous ayons des résultats assez dispersés. La cause de cette dispersion ne se limite pas uniquement à la variation du cycle de recuit comme nous pouvons le voir sur les résultats des essais qui correspondent à un même cycle de recuit (fig. 21 et tableau XIII) Cependant même de ces résultats dispersés quelques conclusions peuvent être tirées :

a) - une biréfringence importante est observée chaque fois que la température maximum du recuit dépasse 585°C , de même lorsque le verre pénètre dans l'arche à une température $> 540^{\circ}\text{C}$.

b) - la résistance mécanique la plus faible correspond au maximum de la biréfringence (tableau XIII) et à un maximum du rapport R. Le contraire n'est pas forcément vrai.

Il peut être utile de souligner que lors des essais de résistance à la pression effectués sur des bouteilles présentant une faible résistance mécanique, la cassure se produit sur l'épaule de la bouteille indépendamment de la distribution contrôlée par biréfringence.

Afin de mieux comparer les résultats nous avons rassemblé dans le tableau XVI les valeurs de la biréfringence mesurée au niveau M et celles de la résistance mécanique, pour la série de ces verres ayant subi sept cycles de recuits différents (tableau XIV).

Pour cette série d'essais la résistance mécanique la plus élevée correspond à la biréfringence la plus faible et la résistance mécanique la plus faible à la biréfringence la plus forte.

Toutefois ce résultat relatif seulement à la relation entre biréfringence et résistance mécanique n'a pas été confirmée par une autre série d'essais dont les résultats sont donnés au tableau XVII. Sur celui-ci nous avons également présenté la valeur du rapport R qui est considéré comme lié à la résistance mécanique.

On voit donc des difficultés apparaître quand on cherche à établir une relation précise entre la résistance mécanique et le rapport R pour les différents groupes de mesures faites en usine sur des échantillons d'une production déterminée. Elles augmentent aussi du fait que dans toutes ces mesures ^{on} ne tient nullement compte de la variation de l'épaisseur du verre d'une pièce à une autre et d'un endroit à un autre d'un même échantillon.

Par exemple, l'épaisseur moyenne d'une paroi peut varier d'une pièce à l'autre de 6,6 mm à 3,4 mm et la différence d'épaisseur le long d'une même paroi passe de 1,4 à 3,4 mm. Les inégalités sont tout aussi prononcées sur le fond des bouteilles où leur distribution est en outre très irrégulière.

Cet état de fait mérite d'être souligné car dans la pratique industrielle, pour contrôler la qualité de la production on fait une mesure globale de la biréfringence rapportée à une épaisseur moyenne du verre traversée par la lumière. Comme les inégalités d'épaisseur ne sont pas négligeables, une telle méthode ne peut aboutir qu'à des résultats assez grossiers.

C - Etablissement d'une méthode de contrôle du recuit industriel

Pour établir une méthode générale de contrôle de la production il faut tenir compte des variations toujours possibles de la composition du verre. Ceci rend le problème plus complexe et augmente les difficultés pour généraliser les résultats et pour les appliquer correctement à un contrôle industriel.

Nous avons montré dans la première partie de ce travail que la qualité d'un verre peut être déterminée à partir de la valeur d'une constante physique et pour le verre plat nous avons adopté l'indice de réfraction.

Le verre à bouteille est trop inhomogène pour que cette mesure puisse être significative, nous avons donc choisi comme constante de travail la densité, utilisée d'habitude en verrerie afin de vérifier la constante de la composition chimique.

Avant d'essayer de dégager une méthode de contrôle, nous avons comparé sur plusieurs séries de verres les effets produits sur la densité par un recuit à l'arche à ceux produits par un recuit au laboratoire sur des échantillons prélevés pendant 20 jours consécutifs.

Le tableau XVII présente les résultats de ces mesures. Nous constatons que la densité de ces échantillons sortis de l'arche ou recuits au laboratoire varie de 12.10^{-3} ; ceci indique l'existence d'une instabilité de la composition.

Nous avons donc envisagé trois approches possibles :

- 1) - Nous prenons pour donnée-étalon la densité d'un verre déterminé recuit à l'arche : cette méthode ne permet pas de tenir compte d'une variation éventuelle de la composition chimique.
- 2) - Nous prenons pour donnée-étalon la différence Δd entre les valeurs des densités du verre recuit au laboratoire et du verre recuit à l'arche : cette méthode proposée par certains auteurs (2) semble plus valable que la précédente. En effet l'écart Δd montre l'effet du recuit et ses variations donnent des indications sur les changements de composition. Cependant les résultats sont difficilement comparables d'un verre à un autre quant à l'effet du traitement thermique, car les variations de composition chimique ne sont pas éliminées.
- 3) - La troisième méthode proposée cherche à éliminer cet inconvénient.

A cet effet nous opérons de la façon suivante : nous prenons pour donnée-étalon la valeur de la densité d'un verre bien défini et procédons par comparaison selon le processus ci-dessous.

Soit d_1 la densité du verre étudié recuit à l'arche et d_2 la densité de cet échantillon recuit au laboratoire ; nous déterminons l'écart $\Delta d = d_1 - d_2$. Les deux verres ayant subi le même traitement thermique Δd correspond à une variation de composition chimique entre le verre étalon et le verre étudié.

Pour rendre comparables les mesures sur différents échantillons nous éliminons l'influence de la composition chimique en retranchant Δd en valeur algébrique à la densité du verre étudié. On obtient la valeur uniformisée $d_u = d_1 - \Delta d$

Le tableau XIX présente les valeurs calculées de d_u en prenant pour étalon la densité d_2 de l'échantillon n° 1, soit 2,511.

Dans ces conditions on constate que les valeurs de d_u ne sont pas constantes : étant donné que la variation de la composition a été éliminée, elles indiquent donc une non-uniformité du recuit appliqué.

Par ailleurs, la différence entre $d_{u_{\max.}} - d_{u_{\min.}} = 2,5060 - 2,5040$, soit $20 \cdot 10^{-4}$, est nettement plus faible que celle entre $d_{1_{\max.}} - d_{1_{\min.}}$ qui est de $120 \cdot 10^{-4}$, car les mesures directes de densité dépendent des différences de composition.

Nous avons donc recherché un moyen permettant de déterminer par les mesures de densité la qualité du recuit subi par le verre par une méthode dont les lignes générales sont les suivantes :

- 1) - Nous préparons préalablement un verre de composition déterminée que nous prenons comme étalon.
- 2) - Nous déterminons son domaine de transformation et stabilisons le verre à différentes températures de ce domaine, puis nous mesurons les densités correspondantes.
- 3) - A partir de ces données nous établissons une courbe de refroidissement pour ce verre, correspondant au recuit au laboratoire et nous déterminons sa densité $d_2^{\text{ét.}}$.
- 4) - Nous déterminons la densité moyenne d_1 des échantillons industriels recuits dans l'arche ainsi que leur densité d_2 après le recuit en laboratoire.
- 5) - Nous déterminons la densité uniformisée d_u en ajoutant ou retranchant la différence $\Delta d = d_2^{\text{ét.}} - d_2$ à la valeur d_1 de la densité de l'échantillon étudié.

6) - Nous situons la valeur obtenue de d_u par rapport à celles du verre étalon stabilisé aux différentes températures, ce qui nous permet d'apprécier la limite inférieure du traitement thermique subi par le verre étudié.

Nous n'avons pas eu la possibilité de préparer un verre spécial, nous avons donc appliqué cette méthode en prenant comme étalon un verre industriel.

En premier lieu nous avons déterminé pour ce verre, par les mesures de viscosité, les limites en température du domaine de transformation. On a $\eta = 10^{13,3}$ à 540°C ce qui correspond au milieu du domaine de transformation. Nous avons mesuré également le coefficient de dilatation afin de déterminer T_g température du recuit industriel moyen. Son évolution est présentée sur la figure 23 sur laquelle on a marqué $T_g = 525^\circ$ ainsi que la température de ramollissement T_r .

Puis nous avons porté à 600°C un certain nombre d'échantillons de ce verre et nous les avons maintenus à cette température un temps suffisamment long pour que l'équilibre structural soit atteint.

A partir de 600°C nous les avons refroidis en opérant par paliers c'est à dire en maintenant à certains niveaux du domaine de transformation la température constante un temps suffisant pour que l'équilibre structural du verre soit approximativement réalisé. A chacune de ces températures on sortait du four quelques échantillons et, leur état structural étant figé par un refroidissement rapide, on mesurait leur densité à température ambiante.

Les résultats de ces mesures sont donnés au tableau XX et sur la figure 24. La densité de l'étalon ayant subi un recuit maximum est $d_2 = 2,5003$.

Nous voyons que la densité augmente quand la température décroît et qu'à chaque température de stabilisation correspond une valeur bien définie de la densité. En conséquence, d'après ces données il est possible de situer la limite inférieure du cycle de recuit subi par un verre : par exemple si la densité mesurée est de 2,4918 nous lisons sur la courbe de la figure 24 que la température minimum de la stabilisation est $T = 550^\circ\text{C}$.

Il nous a paru intéressant de vérifier dans quelle mesure la notion de densité uniformisée d_u que nous avons introduite est liée à la résistance mécanique, propriété importante dans notre cas.

Reprenons la série des verres présentée sur le tableau XVII dont le verre J a été pris comme étalon. Nous avons signalé précédemment (page 24) la divergence qui existe entre les valeurs de la biréfringence et celles de la résistance mécanique, en particulier entre les verres suivants : le verre K_1 de biréfringence élevée et de résistance mécanique faible, le verre O_4 de biréfringence élevée et de résistance grande et le verre O_1 de biréfringence faible et de résistance mécanique élevée (tableau XVII).

Nous avons repris ces trois bouteilles que nous avons étudiées avec quelques détails en déterminant, sur plusieurs génératrices du corps à différents niveaux et sur plusieurs diamètres du fond, la variation de l'épaisseur et de la densité.

Les résultats sont présentés sur les tableaux XXI K_1 , O_1 et O_4 . Les figures 25 K_1 , O_1 et O_4 illustrent les variations de l'épaisseur observées.

Pour tirer de ces mesures des conclusions plus générales nous avons désigné par d_{Fm} la densité moyenne du fond, par d_{Cm} la densité moyenne du corps et par d_{Tm} la densité moyenne totale de la bouteille.

A partir de ces données nous avons calculé la densité uniformisée d_u (voir tableau XX) ce qui nous permet de déterminer d'après le tableau XX et la courbe de la figure 24, les températures minimales du cycle de recuit local.

Tous ces résultats sont présentés dans le tableau XXII Il nous a paru utile d'indiquer également sur ce tableau les densités maximales et minimales correspondantes.

L'existence de variation de densité d_u (pour laquelle l'influence du changement de composition a été en principe éliminée) indique la présence d'un gradient de température que différentes valeurs de d_u permettent de déterminer.

D'après le tableau XX nous pouvons faire les remarques suivantes. Les verres de la série K_1 dont la résistance mécanique est faible ont subi un gradient de température relativement important de 510°C à 560°C et présentent évidemment des variations notables de densité.

Pour le verre O_1 ce gradient est bien plus faible, sa densité est plus uniforme et sa résistance mécanique plus grande. Il en est de même pour le verre O_4 qui n'a pas cassé à l'essai.

Il semble donc que les mesures détaillées de densité permettent d'expliquer certains aspects de la variation de la résistance mécanique.

D - Conclusion

Nous avons cherché à déterminer l'influence sur la résistance mécanique des bouteilles de leur passage dans l'arche à recuit. Nous avons constaté une divergence entre les valeurs de cette résistance et celles de la biréfringence dont la mesure sert de contrôle de qualité. Nous avons cherché à expliquer cette divergence en nous basant sur les mesures de la densité qui a été mesurée d'une manière très détaillée sur nombre d'échantillons.

Nous avons établi une méthode permettant d'éliminer l'effet toujours possible de la variation de composition chimique des mesures de densité faites sur des échantillons provenant de diverses fabrications. On a introduit la notion d'une densité unifiée d_u déterminée à partir de celle d'un verre étalon dont on a suivi au préalable l'évolution dans le domaine de transformation.

A partir de ces données il a été possible de montrer que la meilleure résistance mécanique des bouteilles se trouvait dans celles qui ont supporté un faible gradient thermique. La présence de ce gradient diminue sensiblement leur résistance.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous terminons ce mémoire en résumant les principaux travaux accomplis. Nos études ont porté sur deux genres de verres : le verre plat étiré et le verre à bouteille fabriqué par une machine automatique.

On sait que le recuit du verre est une phase importante du processus de fabrication. Son contrôle est fait habituellement en usine par les mesures de biréfringence qui ne représentent qu'une partie de l'évolution du verre. Le cycle de recuit est établi le plus souvent pour obtenir la biréfringence minimum sans tenir compte des autres aspects de l'évolution du verre avec la température. Les résultats obtenus ne sont pas toujours satisfaisants et nous avons cherché à les améliorer en abordant le problème du recuit à partir de l'étude de l'évolution du verre dans le domaine de transformation.

Par une série d'essais de laboratoire à l'échelle industrielle effectués sur le verre plat dans le cas difficile d'une étireuse Fourcault de petite hauteur, nous avons cherché à établir un nouveau cycle de recuit avec les résultats suivants :

- Obtention d'une meilleure homogénéité et d'une plus grande stabilisation du verre étiré qui permet l'augmentation de la vitesse d'étirage et l'amélioration de la qualité du verre.

- Mise au point à l'échelle industrielle d'une méthode d'appréciation des résultats du recuit en établissant un indice d'homogénéité et un indice de stabilisation.

Dans l'étude du verre à bouteille dont le recuit est également vérifié par les mesures de biréfringence, les expériences ont été réalisées sur le verre de couleur verte. Dans ce cas nous n'avons pas cherché à établir une meilleure courbe de recuit suivant les principes appliqués au verre plat, mais nous avons essayé de trouver une explication plausible de certaines divergences observées entre les mesures de biréfringence et celles de la résistance mécanique des bouteilles recuites dans une arche industrielle.

En principe une grande résistance mécanique devrait correspondre à une biréfringence plus faible telle qu'elle a été contrôlée à la fabrication. Or on trouve souvent des résultats contraires.

Afin d'élucider le problème concernant la résistance mécanique on a étudié l'influence de la variation de la densité et de l'épaisseur du verre dans les phénomènes observés.

Ainsi on a pu trouver un moyen plus exact d'interpréter les résultats contradictoires du recuit observés uniquement par les mesures de biréfringence. A partir de ces données on a établi une nouvelle méthode de contrôle de la qualité du recuit du verre, applicable aussi bien dans le cas d'une nouvelle production que dans le cas de la mise en route d'un nouveau four à fusion.

L'interprétation des résultats du recuit par l'intermédiaire des constantes physiques, permet une meilleure définition du passé thermique du verre et montre l'insuffisance des mesures faites uniquement sur les tensions internes.

ANNEXE

A - Méthodes de mesures utilisées pour le verre plat

Tous les essais et mesures effectués sur des échantillons de verre plat ont été réalisés par des moyens simples et avec un appareillage facilement utilisable dans le processus de fabrication et dans les laboratoires de contrôle d'usine.

L'indice de réfraction a été mesuré sur des échantillons de 4 x 4 x 2 mm. On a utilisé le réfractomètre d'Abbe : la précision est de $\pm 1.10^{-4}$.

La densité a été déterminée avec un appareil de type Preston (SINK FLOAT). On peut mesurer ainsi la densité d'un verre, très rapidement et très exactement par rapport à un autre verre étalon ayant une densité connue. La précision des mesures est de $\pm 1.10^{-4}$ gr/cm³.

Les températures sur l'étireuse ont été mesurées à l'aide de thermocouples chromel-alumel.

L'effet du traitement thermique (méthode de Lebedeff (29)) a été déterminé comme suit : on a porté les échantillons (4 x 4 x 2 mm) aux températures déterminées, on les a ensuite refroidis rapidement et on a mesuré l'indice de réfraction à température ambiante.

Le coefficient de dilatation a été déterminé avec un dilatomètre LEITZ.

La courbe de viscosité a été établie à l'aide d'un appareil VOLAROICI mesurant la viscosité d'un fil de verre et les valeurs les plus basses ont été déterminées au moyen d'un roto-visco basé sur le principe de deux cylindres dont l'un est en rotation et l'autre immobile.

B - Méthodes de mesures utilisées pour le verre à bouteille

Pour les essais se référant aux traitements thermiques du verre à bouteille, nous avons utilisé les méthodes de mesures suivantes.

Le coefficient de dilatation a été mesuré avec un dilatomètre de type ADAMEL. Le résultat présente la moyenne de deux essais.

Les mesures de viscosité ont été effectuées avec un dilatomètre à enregistrement électronique "ADAMEL" auquel on a adjoint des ressorts engendrant la contrainte de compression uniaxiale à laquelle sont soumises les éprouvettes de verre. On enregistre la déformation de l'éprouvette en fonction du temps, à température constante. Les mesures ont été faites sur la même baguette de verre successivement aux trois températures suivantes : 500°C - 520°C - 540°C.

La densité a été mesurée selon la méthode exposée à la page 33. Les tensions ont été mesurées au moyen d'un Polaroid "ZEISS 300".

L'épaisseur du verre aux différents endroits a été déterminée sans que la bouteille soit cassée, avec deux appareils STAS 1334-66 munis d'un palpeur. Le premier travaillant horizontalement, utilisé pour la mesure de l'épaisseur du corps, le deuxième, posé verticalement, pour mesurer l'épaisseur du fond.

La résistance mécanique à la pression, a été mesurée à l'aide d'une presse hydraulique à manomètre. Par sa pression l'eau introduite dans la bouteille en casse à un certain moment soit les parois soit le fond. L'appareil travaille à une pression maximale de 25 Kgf/cm². Les bouteilles qui n'ont pas été cassées à cette pression maximale, ont supporté deux ou trois cycles.

TABLEAU I

Valeurs moyennes des températures en °C aux trois niveaux de l'étireuse

Au-dessous de la première paire de rouleaux B	Au-dessus du refroidisseur A	Au niveau correspondant à 600°C (260 mm environ du niveau du verre).
525	550	600
525	550	590
525	545	590
525	540	580
520	545	590
525	550	590
520	545	580
520	535	570
512	535	565
512	535	565
510	540	550
508	535	550
505	530	550
505	530	530
505	520	535
496	525	535
$T_{\max} = 525$ $T_{\min} = 496$ $T_{\max} - T_{\min} = 39^{\circ}\text{C}$	$T_{\max} = 550$ $T_{\min} = 520$ $T_{\max} - T_{\min} = 30^{\circ}\text{C}$	$T_{\max} = 600$ $T_{\min} = 530$ $T_{\max} - T_{\min} = 70^{\circ}\text{C}$

TABLEAU II

Températures mesurées aux niveaux A, B, C, D, E, F de l'étireuse (figure III-1) pendant plusieurs jours, aux différentes heures, afin de montrer l'influence de l'ouverture et de la fermeture des volets.

jour	heure	températures mesurées aux différents niveaux sur la hauteur de l'étireuse						position des volets indiqués par les numéros 1 à 9			
		bulbe	A	B	C	D	E	F			
I	1	945	538	500	-	290	240	195	1, 2, 3 fermés - 4, 5, 7 ouverts de 4 cm - 6, 8 ouverts		
	2	945	535	490	338	290	250	183	"		
	3	945	530	493	347	290	250	185	"		
	4	945	530	495	350	295	255	182	"		
	5	950	533	496	343	293	251	190	"		
	6	950	535	498	348	294	256	190	"		
II	1	945	540	505	350	295	255	195	idem		
	2	945	545	510	355	295	260	195			
	3	945	543	508	350	300	258	198			
	4	945	545	505	352	300	255	185			
	5	945	540	503	348	296	250	192			
	6	945	540	502	350	295	252	189			
	7	945	535	501	348	295	250	187			
	8	945	536	500	350	297	255	185			
	9	955	532	501	349	291	252	185			

TABLEAU II - (suite)

	bulbe	A	B	C	D	E	F	1,2,3 fermés - 4,5,6,9 ouverts - 7,8 ouverts complètement
V	1	535	422	362	285	250	190	"
	2	535	425	365	285	251	190	"
	3	540	425	360	285	250	190	"
	4	536	430	360	285	250	190	"
	5	535	433	365	285	245	190	"
	6	533	433	365	288	250	192	"
	7	535	434	365	288	250	190	"
	8	534	433	365	290	250	190	"
	9	533	434	365	290	250	190	"
VI	1	492	490	327	248	225	189	4,5,6,8,9 ouverts - 1,2,3,7 fermés
	2	495	484	327	248	218	189	"
	3	498	481	322	289	253	194	5,6,8,9 ouverts - 1,2,3,4,7 fermés
	4	488	484	320	296	245	192	5,6,8,9 ouverts - 1,2,3,7 fermés - 4 ouvert de 4 cm

VI		bulbe	A	B	C	D	E	F	5, 6, 8, 9 ouverts - 1, 2, 3, 7 fermés - 4 ouvert de 4 cm
	5	950	488	483	318	297	237	166	"
	6	950	488	482	315	297	237	170	"
	7	945	487	477	320	295	238	169	"
	8	950	476	475	324	299	237	167	
	9	950	476	475	320	298	232	165	
VII									idem
	1	945	478	500	325	297	230	167	
	2	945	452	491	315	300	235	170	
	3	945	450	490	328	300	232	163	
	4	950	532	490	330	300	233	161	
	5	950	530	485	327	300	230	158	
	6	950	529	490	320	300	233	166	
	7	950	535	485	330	300	235	164	
	8	950	525	490	330	300	233	168	
	9	950	532	485	330	300	235	167	
VIII									1, 2, 3, 7 fermés - 5, 6, 9 ouverts - 4, 8 ouverts de 4cm
	1	945	528	465	330	300	220	200	"
	2	950	535	476	330	307	285	204	"
	3	950	535	478	335	310	290	204	"
	4	950	532	472	339	308	285	201	"
	5	945	530	470	335	310	288	200	"
	6	945	529	472	333	306	287	203	"
	7	945	530	470	332	300	285	205	"
	8	945	530	470	332	300	280	200	"
	9	945	530	469	330	309	220	204	"

TABLEAU II - (suite)

IX	1	950	530	538	350	290	225	190	1, 2, 3 fermés - 4, 5, 6, 9 ouverts - 7, 8 ouverts de 3cm
	2	950	538	535	350	290	225	190	"
	3	950	530	530	350	288	225	190	"
	4	950	535	525	350	295	225	175	"
	5	950	530	510	350	280	210	150	"
	6	950	530	510	350	290	220	145	"
	7	945	530	500	350	285	220	138	"
	8	945	535	500	350	290	220	140	"

TABLEAU III

Valeurs de l'indice de réfraction pour quelques échantillons taillés
dans différentes feuilles étirées

N°	n	N°	n	N°	n
1	1,5190	31	1,5181	61	1,5181
2	1,5181	32	1,5188	62	1,5181
3	1,5181	33	1,5188	63	1,5181
4	1,5182	34	1,5181	64	1,5180
5	1,5181	35	1,5182	65	1,5188
6	1,5180	36	1,5187	66	1,5186
7	1,5187	37	1,5181	67	1,5181
8	1,5181	38	1,5181	68	1,5188
9	1,5187	39	1,5181	69	1,5181
10	1,5189	40	1,5184	70	1,5182
11	1,5181	41	1,5187	71	1,5185
12	1,5181	42	1,5180	72	1,5180
13	1,5181	43	1,5181	73	1,5181
14	1,5181	44	1,5180	74	1,5185
15	1,5187	45	1,5181	75	1,5181
16	1,5181	46	1,5181	76	1,5187
17	1,5181	47	1,5188	77	1,5187
18	1,5181	48	1,5181	78	1,5181
19	1,5181	49	1,5181	79	1,5187
20	1,5180	50	1,5186	80	1,5181
21	1,5180	51	1,5181	81	1,5187
22	1,5181	52	1,5186	82	1,5181
23	1,5181	53	1,5187	83	1,5186
24	1,5186	54	1,5181	84	1,5185
25	1,5181	55	1,5181	85	1,5183
26	1,5181	56	1,5180	86	1,5186
27	1,5181	57	1,5188	87	1,5185
28	1,5187	58	1,5188	88	1,5181
29	1,5181	59	1,5186	89	1,5187
30	1,5185	60	1,5181		

TABLEAU IV

Nombre d'échantillons ayant le même indice de réfraction

nombre	n	nombre	n
7	1,5180	7	1,5186
43	1,5181	12	1,5187
3	1,5182	7	1,5188
1	1,5183	1	1,5189
1	1,5184	1	1,5190
5	1,5185		

TABLEAU V

Indices de réfraction des échantillons taillés au centre et au bord des feuilles étirées
lors de quatre jours; mesures faites aux différentes heures de la production.

N°éch.	Jour I, 1 ^{ère} heure	Jour I, 2 ^{ème} heure	Jour I, 3 ^{ème} heure	Jour I, 1 ^{ère} heure
	n _{centre}	n _{centre}	n _{centre}	n _{bord}
1	1,5183	1,5181	1,5180	1,5181
2	1,5186	1,5182	1,5180	1,5180
3	1,5186	1,5179	1,5180	1,5180
4	1,5185	1,5178	1,5189	1,5177
5	1,5185	1,5183	1,5181	1,5181
6	1,5184	1,5185	1,5180	1,5180
7	1,5185	1,5179	1,5183	1,5177
8	1,5185	1,5183	1,5180	1,5186
9	1,5186	1,5181	1,5189	1,5180
10	1,5185	1,5180	1,5189	1,5178
	$n_{\max} = 1,5186$ $n_{\min} = 1,5183$ $n_m = 1,5185$ $\Delta n_{\max} - n_{\min} = 3.10^{-4}$	$n_{\max} = 1,5185$ $n_{\min} = 1,5178$ $n_m = 1,5181$ $\Delta n_{\max} - n_{\min} = 7.10^{-4}$	$n_{\max} = 1,5189$ $n_{\min} = 1,5180$ $n_m = 1,5183$ $\Delta n_{\max} - n_{\min} = 9.10^{-4}$	$n_{\max} = 1,5186$ $n_{\min} = 1,5177$ $n_m = 1,5180$ $\Delta n_{\max} - n_{\min} = 9.10^{-4}$

TABEAU V - (suite)

N° éch.	Jour II, 2 ^{ème} heure	Jour II, 4 ^{ème} heure	Jour II, 2 ^{ème} heure
	n _{centre}	n _{centre}	n _{bord}
1	1, 5186	1, 5183	1, 5180
2	1, 5186	1, 5179	1, 5177
3	1, 5186	1, 5186	1, 5183
4	1, 5185	1, 5181	1, 5177
5	1, 5185	1, 5185	1, 5185
6	1, 5187	1, 5186	1, 5183
7	1, 5187	1, 5184	1, 5187
8	1, 5187	1, 5177	1, 5180
9	1, 5185	1, 5182	1, 5184
10	1, 5186	1, 5183	1, 5184
	$n_{\max} = 1, 5187$ $n_{\min} = 1, 5185$ $n_m = 1, 5186$ $\Delta_{n_{\max} - n_{\min}} = 2.10^{-4}$	$n_{\max} = 1, 5186$ $n_{\min} = 1, 5177$ $n_m = 1, 5183$ $\Delta_{n_{\max} - n_{\min}} = 9.10^{-4}$	$n_{\max} = 1, 5187$ $n_{\min} = 1, 5177$ $n_m = 1, 5182$ $\Delta_{n_{\max} - n_{\min}} = 10.10^{-4}$

TABLEAU V - (suite)

N° éch.	Jour VII, 4 ^{ème} heure	Jour VII, 4 ^{ème} heure	Jour VIII, 8 ^{ème} heure	Jour VIII, 8 ^{ème} heure
	n _{centre}	n _{bord}	n _{bord}	n _{bord}
1	1, 5185	1, 5182	1, 5184	1, 5178
2	1, 5180	1, 5179	1, 5186	1, 5179
3	1, 5187	1, 5186	1, 5179	1, 5177
4	1, 5180	1, 5180	1, 5186	1, 5181
5	1, 5184	1, 5185	1, 5185	1, 5178
6	1, 5188	1, 5178	1, 5181	1, 5179
7	1, 5180	1, 5183	1, 5177	1, 5187
8	1, 5181	1, 5179	1, 5188	1, 5177
9	1, 5186	1, 5181	1, 5186	1, 5177
10	1, 5182	1, 5181	1, 5180	1, 5177
	$n_{\max} = 1, 5188$ $n_{\min} = 1, 5180$ $n_m = 1, 5184$ $\Delta n_{\max}^{-n_{\min}} = 8, 10^{-4}$	$n_{\max} = 1, 5186$ $n_{\min} = 1, 5178$ $n_m = 1, 5181$ $\Delta n_{\max}^{-n_{\min}} = 8, 10^{-4}$	$n_{\max} = 1, 5188$ $n_{\min} = 1, 5177$ $n_m = 1, 5183$ $\Delta n_{\max}^{-n_{\min}} = 11, 10^{-4}$	$n_{\max} = 1, 5187$ $n_{\min} = 1, 5177$ $n_m = 1, 5179$ $\Delta n_{\max}^{-n_{\min}} = 10, 10^{-4}$

TABLEAU VI

Indices de réfraction des échantillons traités au laboratoire

N°éch	n_o	T°C	n_T	N°éch	n_o	T°C	n_T
1	1,5190	200°	1,5183	16	1,5181	650°	1,5172
2	1,5181	200°	1,5181	17	1,5181	450°	1,5181
3	1,5181	300°	1,5181	18	1,5181	500°	1,5181
4	1,5182	300°	1,5181	19	1,5181	550°	1,5183
5	1,5181	400°	1,5181	20	1,5180	575°	1,5181
6	1,5180	400°	1,5181	21	1,5180	575°	1,5181
7	1,5187	450°	1,5188	22	1,5180	600°	1,5173
8	1,5181	450°	1,5181	23	1,5181	600°	1,5173
9	1,5187	500°	1,5190	24	1,5186	650°	1,5173
10	1,5189	500°	1,5190	25	1,5181	650°	1,5172
11	1,5181	550°	1,5183	26	1,5181	675°	1,5172
12	1,5181	550°	1,5183	27	1,5181	675°	1,5172
13	1,5181	600°	1,5174	28	1,5187	700°	1,5173
14	1,5181	600°	1,5178	29	1,5181	700°	1,5180
15	1,5187	650°	1,5171				

Indices de réfraction des échantillons traités à température constante

Echantillon n° 32			Echantillon n° 40			Echantillon n° 30		
T = 480°C	Durée	n	T = 490°C	Durée	n	T = 500°C	Durée	n
	6 h	1,5190		0	1,5184		0	1,5185
	17 h 30	1,5198		0 h 30	1,5189		0 h 30	1,5189
	6 h 30	1,5200		0 h 30	1,5190		1 h 00	1,5190
	16 h 45	1,5200		1 h 00	1,5190		1 h 00	1,5190
				1 h 00	1,5191		1 h 00	1,5191
				1 h 00	1,5193		2 h 00	1,5195
	46 h 05	1,5200		1 h 30	1,5198		64 h 05	1,5200
				16 h 20	1,5199			
				7 h 30	1,5199		70 h 05	1,5200
				16 h 15	1,5200			
				6 h 30	1,5200			
				51 h 35	1,5200			
Echantillon n° 37			Echantillon n° 35					
T = 510°C	Durée	n	T = 520°C	Durée	n			
	0	1,5181		0	1,5182			
	0 h 30	1,5185		0 h 30	1,5187			
	0 h 30	1,5188		0 h 30	1,5189			
	1 h 30	1,5189		1 h 00	1,5189			
	1 h 00	1,5190		1 h 00	1,5190			
	1 h 00	1,5190		1 h 00	1,5190			
	0 h 30	1,5190		1 h 00	1,5191			
	63 h 05	1,5196		1 h 00	1,5193			
	0 h 45	1,5196		16 h 00	1,5192			
				6 h 00	1,5191			
				16 h 00	1,5192			
	68 h 50	1,5196		4 h 45	1,5192			
				48 h 45	1,5192			

Temp. °C
--
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600

Indices d'équilibre

1,5200
1,5200
1,5200
1,5196
1,5192
1,5191
1,5190
1,5190
1,5188
1,5185
1,5182
1,5180
1,5177

TABLEAU VIII

Valeurs de l'indice de réfraction correspondantes à trois niveaux de traitement thermique et à quatre vitesses d'étirage.

Vitesses d'étirage 100 cm/min.		95 cm/min.	90 cm/min.	80 cm/min.
Echantillon	n	n	n	n
Température de stabilisation 545°C				
1	1,5187	1,5184	1,5188	1,5180
2	1,5183	1,5185	1,5184	1,5185
3	1,5186	1,5186	1,5186	1,5186
4	1,5180	1,5189	1,5189	1,5186
5	1,5189	1,5189	1,5186	1,5186
6	1,5188	1,5188	1,5187	1,5187
7	1,5187	1,5187	1,5182	1,5187
8	1,5188	1,5187	1,5183	1,5186
9	1,5187	1,5187	1,5188	1,5183
10	1,5189	1,5188	1,5187	1,5186
$n_{\min.}$	1,5180	1,5184	1,5182	1,5180
$n_{\max.}$	1,5189	1,5189	1,5189	1,5187
n_m	1,5186	1,5187	1,5186	1,5185
$\Delta n = n_{\max} - n_{\min}$	5.10^{-4}	5.10^{-4}	7.10^{-4}	7.10^{-4}
Température de stabilisation 540°C				
$\Delta n = n_{\max} - n_{\min}$	7.10^{-4}	6.10^{-4}	7.10^{-4}	9.10^{-4}
Température de stabilisation 550°C				
$\Delta n = n_{\max} - n_{\min}$	8.10^{-4}	7.10^{-4}	7.10^{-4}	8.10^{-4}

TABLEAU IX

Relation entre la vitesse d'étirage, son augmentation relative
et l'indice de stabilisation obtenu

V	ΔV	I_S		
cm/minute	%	$T_p = 545^\circ C$	$T_p = 540^\circ C$	$T_p = 550^\circ C$
100	31,6	20,6	14,8	14,8
95	26,3	23,5	17,6	14,8
90	18,4	17,6	14,8	17,6
80	5,7	11,7	11,7	11,7

TABLEAU X

Relation entre la vitesse d'étirage, son augmentation relative
et l'indice d'homogénéité obtenu

V	ΔV	I_H		
cm/minute	%	$T_p = 545^\circ C$	$T_p = 540^\circ C$	$T_p = 550^\circ C$
100	31,6		22,2	11,8
95	26,3	44,4	33,3	22,2
90	18,4	22,2	22,2	22,2
80	5,7	22,2		11,1

TABLEAU XI

Viscosité du verre à bouteille vert à
différentes températures

log. n	températures °C
2,54	1430
2,888	1330
3,178	1266
3,345	1234
3,443	1200
3,693	1150
3,97	1100
4,277	1050
4,503	1000
5,005	950
7,65	720
13	515

TABEAU XII

Températures mesurées au cours des cycles de traitements thermiques auxquels les bouteilles ont été soumises lors du premier essai.

Cycles de recuit									
Temps secondes	Positions de mesures	A	B	C	D	E	F	G	H
160	R ₁	540°C	500°C	540°C	500°C	525°C	535°C	555°C	560°C
360	I ₂	560	545	560	550	565	570	595	600
560	R ₂	560	570	570	570	555	570	600	586
760	I ₄	560	575	585	590	555	580	615	575
960	R ₃	550	550	555	550	510	580	600	570
1160	I ₆	550	555	555	550	510	580	600	570
1360	R ₄	500	500	500	500	465	550	585	560
1560	I ₈	490	480	495	490	460	550	580	560
1760	I ₉	470	460	470	470	440	500	540	530
1960	R ₅	450	460	465	460	430	480	510	510
2160	I ₁₁	450	450	460	450	430	480	510	510
2560	I ₁₂	425	420	440	430	410	450	480	470
2560	I ₁₃	400	380	410	400	370	420	440	420
Biréfringence mμ/cm		56,5	26,0	24,2	29,6	17,8	34,8	55,4	55,6
Epaisseur au niveau où on a mesuré les tensions(en mm.)		4 4,7	4,4 4,3	4,4 3,3	4,6 4,6	4,4 4	3,7 4,5	4,6 4,1	3,4 4,3

⁺A, B, C, D, E, F, représentent les cycles de recuit portés sur la figure IV-3.

La biréfringence a été déterminée au niveau "M" et l'épaisseur mesurée à l'endroit où le rayon lumineux traverse les deux parois.

Biréfringence, épaisseurs, rapports R = P/C, résistance à la pression et températures du cycle de traitement thermique lors du deuxième essai.

Echantillon	Points de mesures	Epaisseur en mm	Biréfringence m / cm	Capacité ml	Poids gr	Rapport R Poids/Cap.	Résistance à la pression Kgf/mm ²	Observations sur la cassure					
J ₁	U	5,9	32	712	618	0,868	17	Tous les fonds de bouteilles ont cassé, de même que les épaules de celles-ci qui présentent une résistance mécanique faible.					
	M	6,9	29										
	F	6,9	29										
J ₂	U	6,8	103	711	619	0,870	23						
	M	9,0	66										
	F	6,7	87										
J ₃	U	5,7	132	703	617	0,877	16						
	M	8,8	76										
	F	7,7	88										
J ₄	U	7,8	110	711	622	0,876	22						
	M	7,8	38										
	F	7,7	46										
J ₅	U	6,7	27	715	608	0,850	18						
	M	8,9	28										
	F	6,7	38										
J ₆	U	5,7	44	714	610	0,854	17						
	M	10	28										
	F	6,7	38										
J ₇	U	5,7	77	714	610	0,854	17						
	M	10	51										
	F	8,7	67										
Points de mesure de la température	R ₁	J ₂	R ₂	J ₄	R ₃	J ₆	R ₄	J ₈	R ₅	J ₉	J ₁₁	J ₁₂	J ₁₃
	Température °C	550	580	570	545	510	480	460	430	390	380	380	330

TABLEAU XIV

Températures en °C correspondant aux traitements thermiques représentés sur la fig. 22

Cycle de traitement thermique	Points de mesure de la température												
	R ₁	I ₂	R ₂	I ₄	R ₃	I ₆	R ₄	I ₈	I ₉	R ₆	I ₁₁	I ₁₂	I ₁₃
Y	435	480	515	525	485	455	445	430	405	375	365	360	330
K	530	560	570	550	500	480	470	460	410	405	395	365	340
L	530	570	555	525	490	465	460	450	400	400	390	360	365
M	430	440	550	540	495	470	470	460	400	400	390	360	330
N	540	570	530	510	495	470	465	460	410	410	405	380	345
O	540	560	550	530	530	510	495	470	425	420	410	380	350
P	540	560	530	510	510	510	510	500	440	430	420	390	360

TABLEAU XV

Biréfringence et résistance mécanique des échantillons traités thermiquement durant les cycles de recuit de la troisième série d'essais. ainsi que le rapport R et les différences d'épaisseurs.

Cycle de recuit		J	K	L	M	N	O	P
Biréfringence $m\mu/cm$		47,008	38,09	25,80	29,77	26,43	24,48	28,31
Résistances mécaniques Kgf/cm^2	Ech. N° 1	12,0	17,0	20	19	19,0	21,0	23,5
	2	11,5	20	16,5	23	17,0	21,5	24,0
	3	9,5	18,0	16,0	20	16,0	24,5	23,5
	4	11,0	21,0	20,0	15,	15,6	pas cassé	22,0
	5	13,5	14,5	20	23,5	16,4	24,5	23,6
Rapport $R = P/C$	1	0,844	0,906	0,826	0,855	0,861	0,888	0,908
	2	0,826	0,894	0,816	0,846	0,860	0,891	0,908
	3	0,837	0,898	0,840	0,858	0,878	0,900	0,901
	4	0,848	0,908	0,825	0,872	0,859	0,896	0,898
	5	0,840	0,901	0,827	0,870	0,864	0,883	0,894
Différence d'épaisseur des parois, du corps et du fond de mêmes échan- tillons.	1	4,40	3,10	2,70	2,80	2,80	2,80	2,70
	2	3,80	4,00	3,40	2,90	2,70	2,70	2,90
	3	4,00	4,00	3,60	3,00	2,60	2,80	3,10
	4	3,90	3,80	3,10	2,80	2,90	2,70	3,60
	5	3,90	4,10	3,20	2,80	3,00	3,00	3,50

TABLEAU XVI

Tension et résistance mécanique des échantillons traités
thermiquement durant les cycles de recuit de la troisième
série d'essais.

	:	:	:	:	:	:	:	:
Cycle de recuit:	J	K	L	M	N	O	P	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
Biréfringence m/cm	47,008	38,09	25,80	29,77	26,43	24,48	28,31	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RM	12,0	17,0	20	19	19,0	21,0	23,5	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RM1	11,5	20,0	16,5	23	17,0	21,5	24,0	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RM2	9,5	18,0	16,0	20	16,0	24,5	23,5	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RM3	11,0	21,0	20,0	15	15,6	X	22,0	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RM4	13,5	14,5	20,0	23,5	16,4	24,5	23,6	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RMm	11,50	19,7	18,5	20,10	14,5	22,87	23,6	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RMmin.	9,5	14,5	16,0	15,0	19,0	21,0	22	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RMmax.	13,0	21,0	20,0	23,5	23,5	24,5	25	:
	:	:	:	:	:	:	:	:
RM max-min	4,5	6,5	4	8,5	4,5	3,5	3	:
	:	:	:	:	:	:	:	:

Résistances mécaniques Kg/cm²

TABEAU XVII

Relation entre biréfringence, résistance mécanique et rapport "R" pour quelques échantillons de la troisième série d'essais.

Cycles de recuit	étalon J	K	L	M	N	O			P
échantillon	1	1	1	1	1	1	2	4	1
Biréfringence mμ/cm	47,08	38,09	25,80	29,77	26,43	24,48	33,40	55,37	28,31
Rapport "R"	0,844	0,906	0,826	0,855	0,861	0,888	0,891	0,887	0,908
Résistance mécanique Kgf/mm	12	17	20	19	19	21	21,5	pas cassé	23,5

TABLEAU XVIII

Densité des échantillons traités dans l'arche de recuit (d_1) et de ceux ayant subi un traitement supplémentaire au laboratoire (d_2).

Jour	Densité d_1	densité d_2	$\Delta d = d_2 - d_1 \cdot 10^{-3}$
1	2,505	2,511	6
2	2,501	2,507	6
3	2,502	2,508	6
4	2,501	2,506	5
5	2,500	2,507	7
6	2,511	2,518	7
7	2,512	2,517	5
8	2,512	2,518	6
9	2,504	2,510	6
10	2,502	2,508	6
11	2,504	2,509	5
12	2,505	2,510	5
13	2,504	2,510	6
14	2,508	2,514	6
15	2,505	2,512	7
16	2,506	2,512	6
17	2,506	2,512	6
18	2,508	2,514	6
19	2,507	2,513	6
20	2,504	2,511	7
$\Delta d_1 = d_{1_{\max.}} - d_{1_{\min.}} = 12 \cdot 10^{-3}$ $\Delta d_2 = d_{2_{\max.}} - d_{2_{\min.}} = 12 \cdot 10^{-3}$			

Densités uniformisées (d_u) calculées à partir de quelques densités représentées dans le tableau IV-8.

$d_2^{éta.} = 2,511$					
N° des échant.	d_1	d_2	$d_2 - d_1$	$d_2^{éta.} - d_2$	d_u
2	2,501	2,507 "	6	- 0,004	2,505
3	2,502	2,508	6	- 0,003	2,505
5	2,500	2,507	7	- 0,004	2,504
7	2,512	2,517	5	+ 0,006	2,506
8	2,512	2,518	6	+ 0,007	2,505
10	2,502	2,508	6	- 0,003	2,505
15	2,505	2,512	7	+ 0,001	2,504
18	2,508	2,514	6	+ 0,003	2,505
20	2,504	2,511	7	0,000	2,504

TABLEAU XX

Densités des échantillons de la série étalon "J" stabilisés à différentes températures

		éta. d ₁ = 2,4940						éta. d ₂ = 2,5003					
		590°C	580°C	570°C	560°C	550°C	540°C	530°C	520°C	510°C	500°C	490°C	
600°C													
2,4871	2,888	2,4901	2,4902	2,4911	2,4923	2,4951	2,4962	2,4977	2,4987	2,5003	2,5072		

Densités et épaisseurs des échantillons K_1, O_1, O_4 , mesurés aux différents niveaux des génératrices des parois et aux différents endroits des diamètres du fond.

K_1 - Corps

Niveau de mesures en cm	Génératrice I		Génératrice I'		Génératrice II		Génératrice II'		Génératrice III		Génératrice III'	Epaisseur moyenne des niveaux	Biréfringence au niveau "M"
	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité			
18 V	3,35	2,4916	4,40	2,4918	4,45	2,4900	3,35	2,4910	3,35	2,4916	3,40	3,716	48,99
3,6 P	4,40	2,4908	5,48	2,4918	6,60	2,4916	5,45	2,4902	4,40	2,4918	5,50	5,305	40,58
7 M	5,45	2,4915	5,50	2,4901	6,55	2,4912	4,35	2,4918	4,35	2,4906	4,45	5,108	38,09
3,5 O	4,45	2,4910	5,55	2,4910	6,55	2,4913	4,35	2,4911	4,35	2,4910	5,50	5,125	40,28
0,6 F	3,55	2,4910	3,40	2,4902	3,35	2,4900	3,35	2,4900	3,30	2,4908	4,40	3,558	41,37
Valeurs moyennes	4,240	2,4912	4,866	2,4909	5,500	2,4908	4,170	2,4908	3,950	2,4911	4,650		41,86

K_1 - Fond

Points de mesures	I		I ₁		C		I' ₁		I'	
	Epais.	Densité	Epais.	Densité	Epais.	Densité	Epais.	Densité	Epais.	Densité
Points de mesures	6,56	2,4918	6,34	2,4917	6,13	2,4917	6,44	2,4908	6,89	2,4908
	II		II ₁		C		II'		II'	
Points de mesures	7,00	2,4918	6,49	2,4916	6,13	2,4917	6,56	2,4910	6,12	2,4912
	III		III ₁		C		III'		III'	
Points de mesures	5,98	2,4899	6,77	2,4918	6,13	2,4917	6,44	2,4915	6,66	2,4900

Epais. T = 5,50 mm
Epais. Fond = 6,44 mm
Epais. Corps = 4,51 mm

D T = 2,4910
D Fond = 2,4912
D Corps = 2,4909

O₁ - Corps

Niveau de mesures en cm	Génératrice I		Génératrice I'		Génératrice II		Génératrice II'		Génératrice III		Génératrice III'		Epaisseur moyenne des niveaux	Biréfr au niveau "M"
	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité	Epaisseur en mm	Densité		
18 U	3,30	2,4915	4,50	2,4909	4,50	2,4914	3,30	2,4909	3,35	2,4911	4,45	2,4916	3,90	27,10
14,25 P	3,33	2,4915	5,40	2,4919	4,45	2,4915	3,40	2,4914	4,45	2,4913	4,35	2,4922	4,23	25,80
10,50 M	5,45	2,4915	5,55	2,4910	5,66	2,4912	5,50	2,4916	5,50	2,4914	5,50	2,4911	5,53	24,48
5,25 O	3,40	2,4909	5,50	2,4915	4,50	2,4913	4,40	2,4908	4,35	2,4911	4,45	2,4916	4,43	25,60
0,6 F	3,35	2,4919	4,40	2,4914	4,40	2,4917	3,35	2,4912	3,35	2,4911	3,35	2,4915	3,70	25,23
Valeurs moyennes	3,76	2,4914	5,07	2,4915	4,70	2,4914	3,99	2,4911	4,20	2,4912	4,42	2,4916		25,64

O₁ - Fond

Points de mesures	I		I ₁		C		I'	
	Epais.	Densité	Epais.	Densité	Epais.	Densité	Epais.	Densité
Points de mesures	5,54	2,4913	5,11	2,4909	6,11	2,4911	3,87	2,4911
	II		II ₁		C		II'	
Points de mesures	3,65	2,4916	5,32	2,4918	6,11	2,4911	5,67	2,4811
	III		III ₁		C		III'	
Points de mesures	5,68	2,4912	5,22	2,4920	6,11	2,4911	5,56	2,4918

Epais._m T = 4,89
 Epais._m Fond = 5,43
 Epais._m Corps = 4,35

D T = 2,4913

D Fond = 2,4913

D Corps = 2,4913

O₄ - Corps

Niveau de mesures en cm	Génératrice I		Génératrice I'		Génératrice II		Génératrice II'		Génératrice III		Génératrice III'		Epais. des niveaux M	Biréfr. au niveau M
	Epais. en mm	Densité	Epais. en mm	Densité	Epais. en mm	Densité	Epais. en mm	Densité	Epais. en mm	Densité	Epais. en mm	Densité		
18 U	3,37	2,4910:	3,50	2,4909:	3,35	2,4914:	3,45	2,4913:	6,60	2,4903:	3,35	2,4912:	3,936	61,00
12,6 P	4,50	2,4908:	4,45	2,4903:	4,50	2,4910:	3,46	2,4914:	5,55	2,4907:	3,45	2,4914:	4,318	50,59
7 M	3,35	2,4914:	4,98	2,4911:	4,45	2,4908:	2,35	2,4914:	6,55	2,4904:	2,28	2,4910:	3,993	55,37
3,6 O	3,45	2,4906:	4,60	2,4908:	6,60	2,4903:	4,45	2,4910:	5,43	2,4909:	3,38	2,4914:	4,651	60,46
0,6 F	4,45	2,4910:	2,35	2,4908:	3,40	2,4914:	4,40	2,4911:	5,50	2,4910:	2,22	2,4914:	3,720	61,47
Valeurs														
moyennes	3,824	2,4909:	3,976	2,4907:	4,460	2,4909:	3,622	2,4912:	5,926	2,4906:	2,936	2,4913:		57,69

O₄ - Fond

Points de mesures	I		I _l		C		I' _l		I'	
	Epais. Densité		Epais. Densité		Epais. Densité		Epais. Densité		Epais. Densité	
	5,69	2,4916:	5,00	2,4917:	6,01	2,4919:	5,66	2,4918:	4,34	2,4911:
Points de mesures	II		II _l		C		II' _l		II'	
	5,89	2,4915:	5,00	2,4915:	6,01	2,4919:	5,13	2,4918:	4,78	2,4916:
Points de mesures	III		III _l		C		III' _l		III'	
	4,01	2,4917:	4,56	2,4918:	6,01	2,4919:	4,34	2,4915:	5,56	2,4916:

Epais._m T = 4,48
Epais._m Fond=4,85
Epais._m Corps=4,12
D T = 2,4912
D Fond = 2,4916
D Corps = 2,4909

TABLEAU XXII

Densités uniformisées (d_u), moyennes, maximales, minimales
des bouteilles K_1 , O_1 , O_4 .

$d_2^{\text{éta.}} = 2,5003$		$d_2^K = 2,4991$	$d_2^O = 2,4942$	
Echantillons		K_1	O_1	O_4
valeurs	d_F (mesuré)	2,4912	2,4913	2,4916
	d_F (calculé)	2,4924	2,4974	2,4977
	d_u^F	540°C	520°C	520°C
moyennes	d_C (mesuré)	2,4909	2,4913	2,909
	d_C (Calculé)	2,4921	2,4974	2,4970
	d_u^C	550°C	520°C	520°C
	d_T (mesuré)	2,4910	2,4913	2,4912
	d_T (calculé)	2,4922	2,4974	2,4973
	d_u^T	550°C	520°C	520°C
valeurs	d_F (mesuré)	2,4919	2,4924	2,4919
	d_F (calculé)	2,4931	2,4985	2,4980
	d_u^F	540°C	510°C	510°C
maximales	d_C (mesuré)	2,4918	2,4922	2,4914
	d_C (calculé)	2,4930	2,4983	2,4975
	d_u^C	540°C	510°C	520°C
	d_T (mesuré)	2,4919	2,4923	2,4916
	d_T (calculé)	2,4931	2,4984	2,4977
	d_u^T	510°C	510°C	520°C
valeurs	d_F (mesuré)	2,4899	2,4909	2,4906
	d_F (calculé)	2,4911	2,4970	2,4967
	d_u^F	560°C	520°C	520°C
minimales	d_C (mesuré)	2,4900	2,4909	2,4903
	d_C (calculé)	2,4912	2,4970	2,4964
	d_u^C	550°C	520°C	520°C
	d_T (mesuré)	2,4899	2,4909	2,4905
	d_T (calculé)	2,4911	2,4970	2,4966
	d_u^T	560°C	520°C	520°C

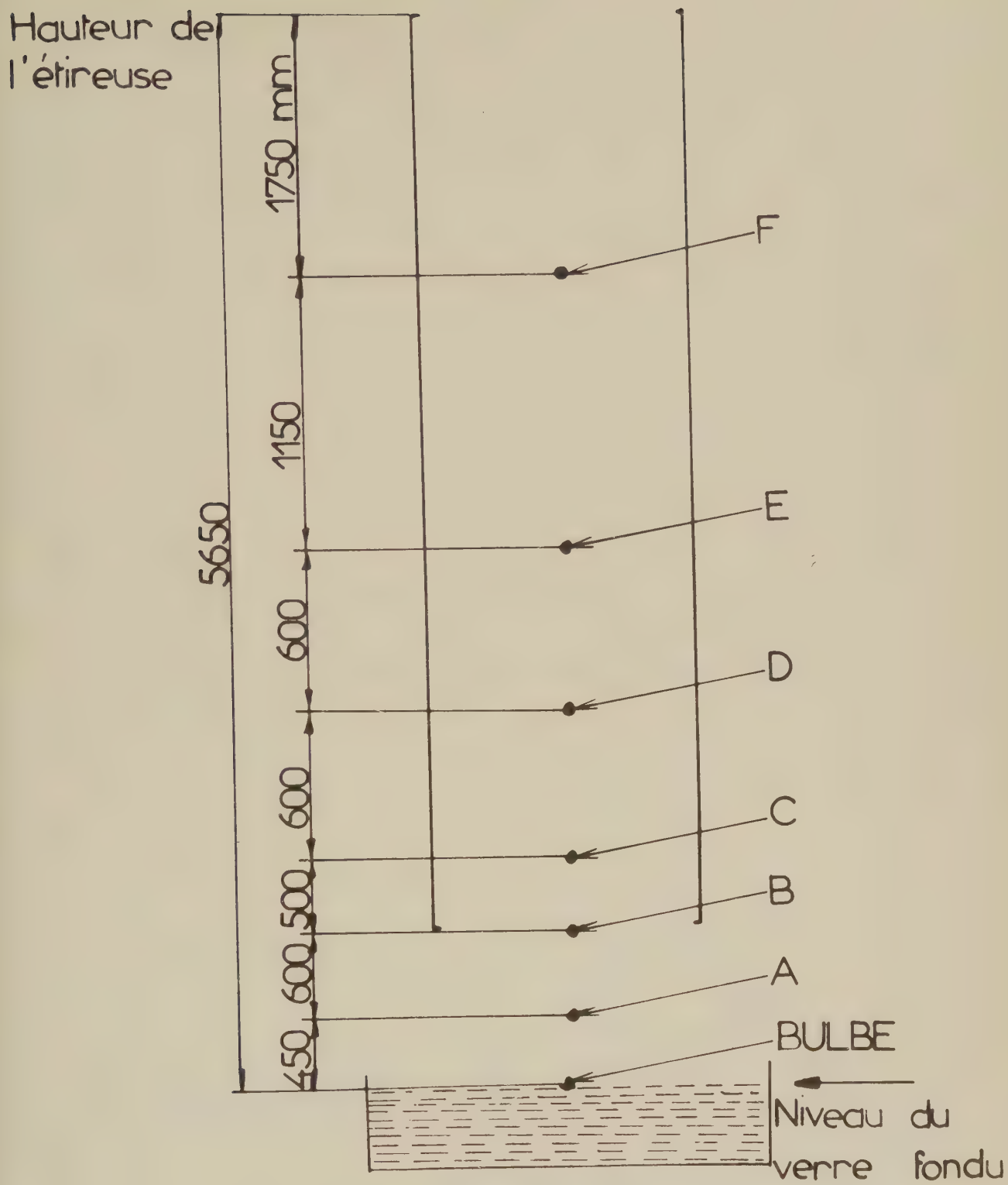


Fig.1 - Position de l'étireuse au dessus du niveau du bain.

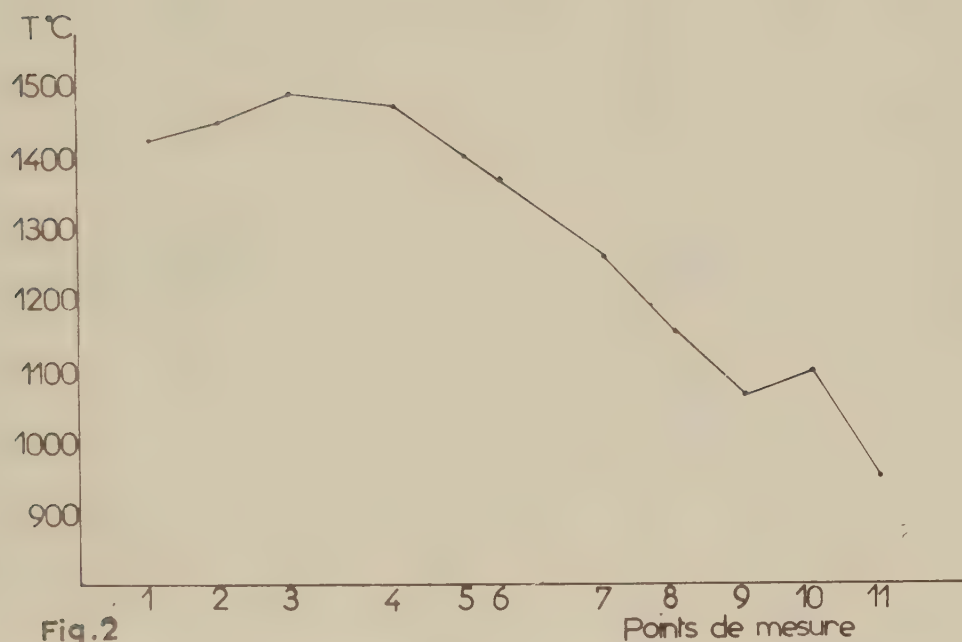


Fig.2
Distribution de la température moyenne dans le four aux différents points de mesure.

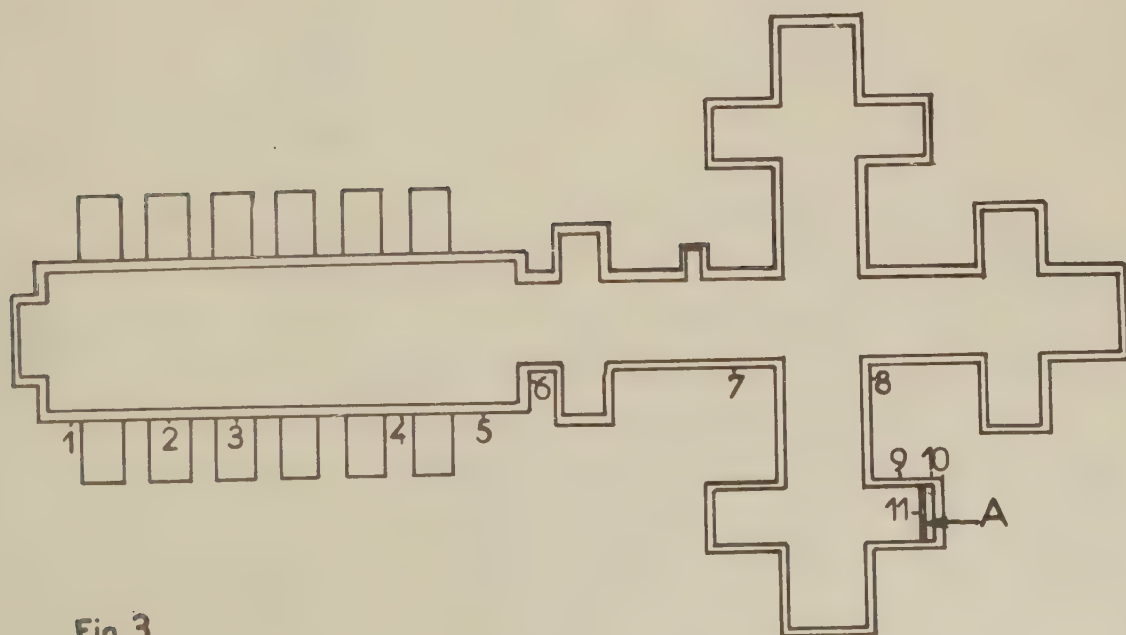


Fig.3

Emplacement des thermocouples sur le four; l'étireuse est située en A.

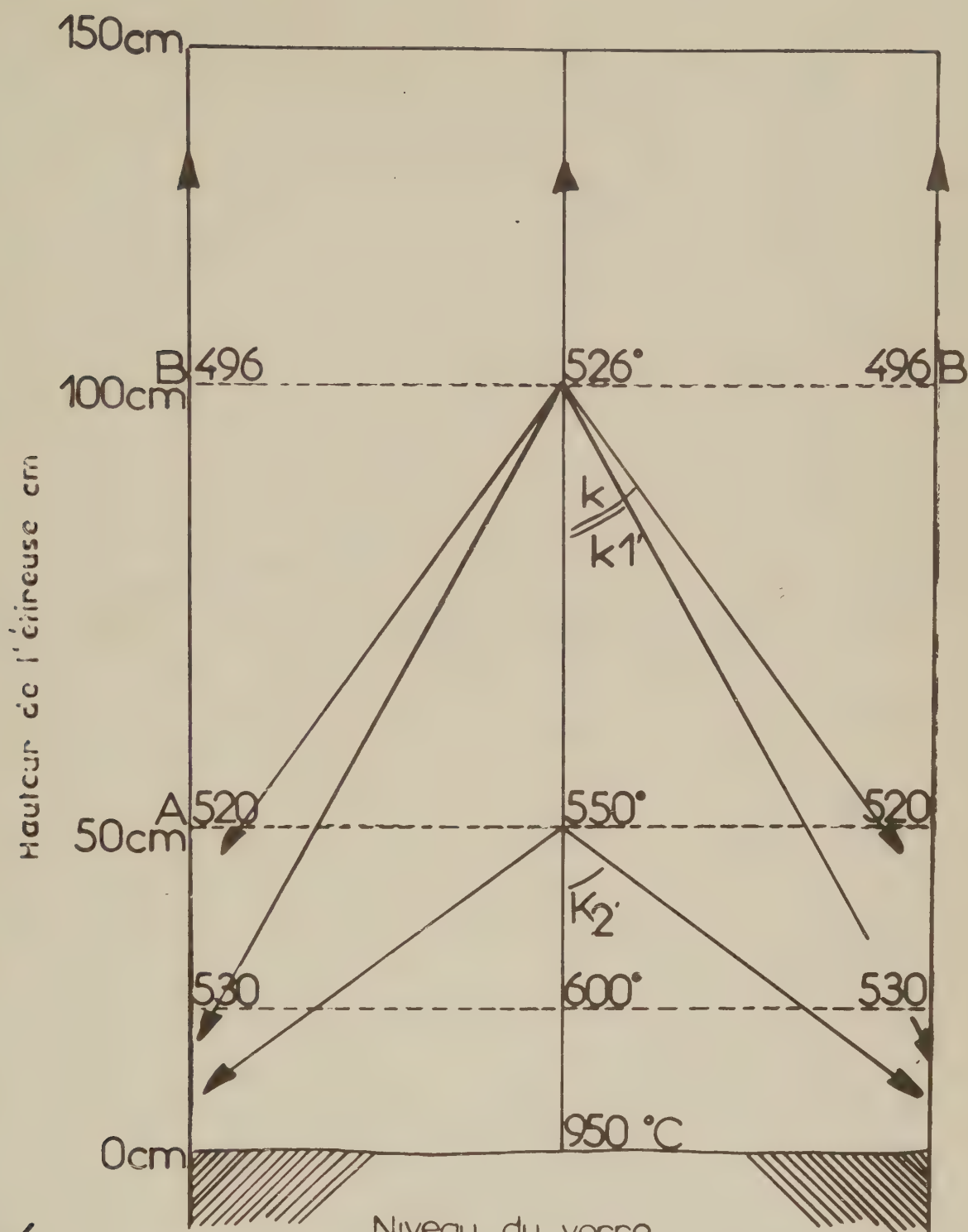


Fig. 4

Répartition des températures sur l'étireuse à trois hauteurs : 600 °C., point A et point B

Les flèches indiquent les endroits du bord qui se trouvent à la même température qu'au centre, K étant l'angle fait par les flèches avec la verticale.

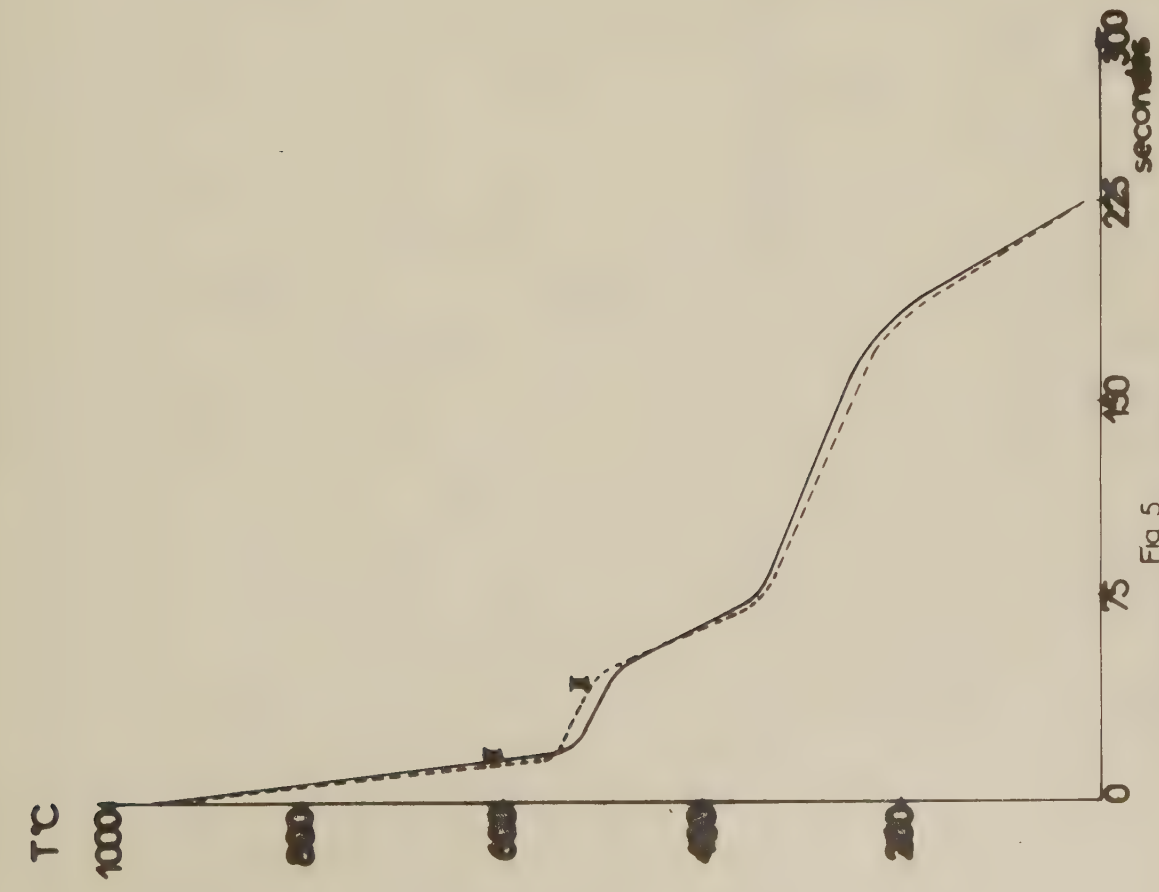


Fig 5
 Refroidissement d'une feuille de 2 mm
 (journées) I et II



Fig. 6
 Refroidissement d'une feuille de 3 mm
 (journées) VI - VII - VIII - IV

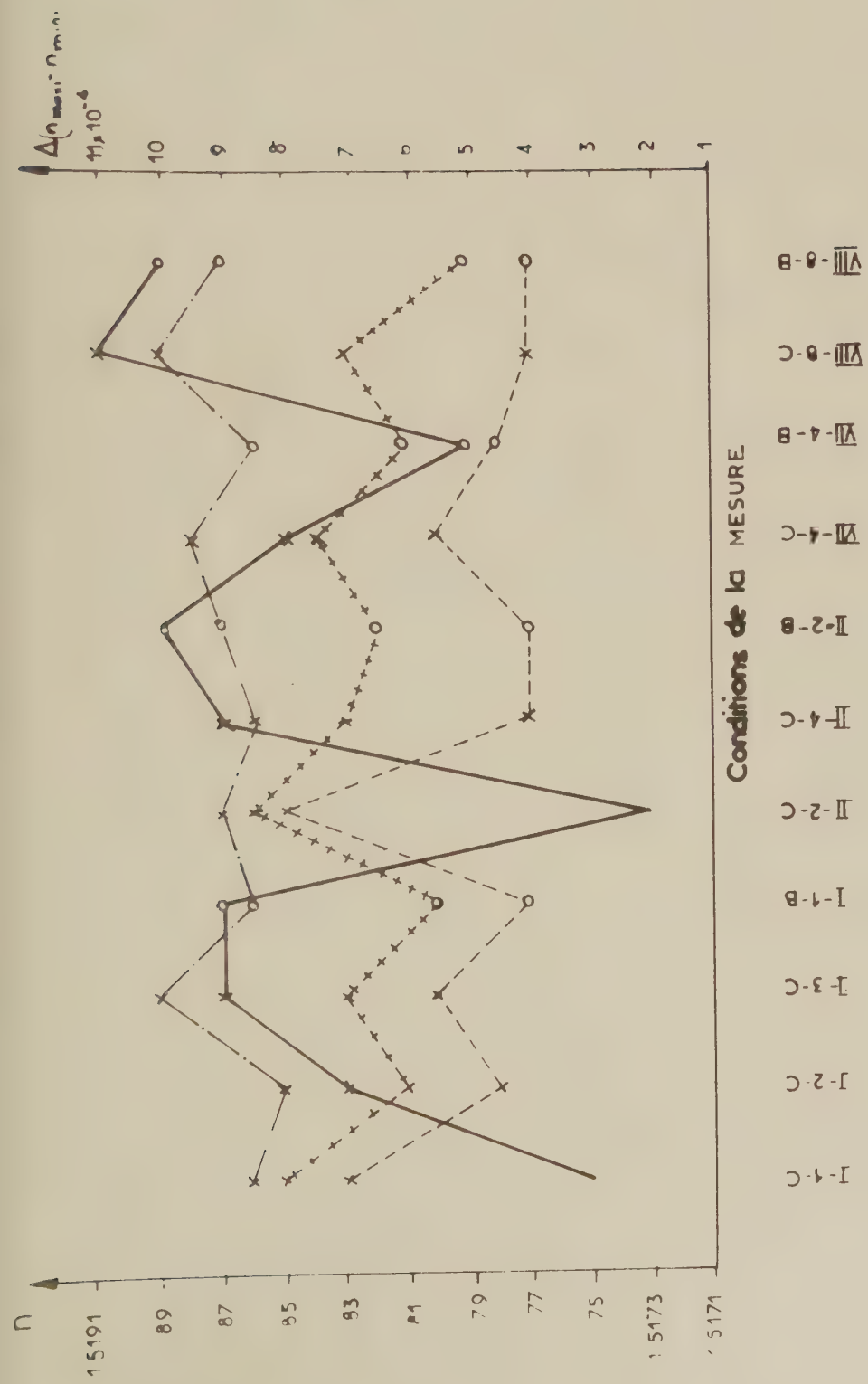


Fig. 7 - Valeurs de l'indice de réfraction.

d'un verre plat à différents instants d'étréage (jour et heure) et différents endroits de la feuille (centre C et le bord B)

— indice maximum
 - - - indice minimum
 x x x indice moyen
 — écart observé

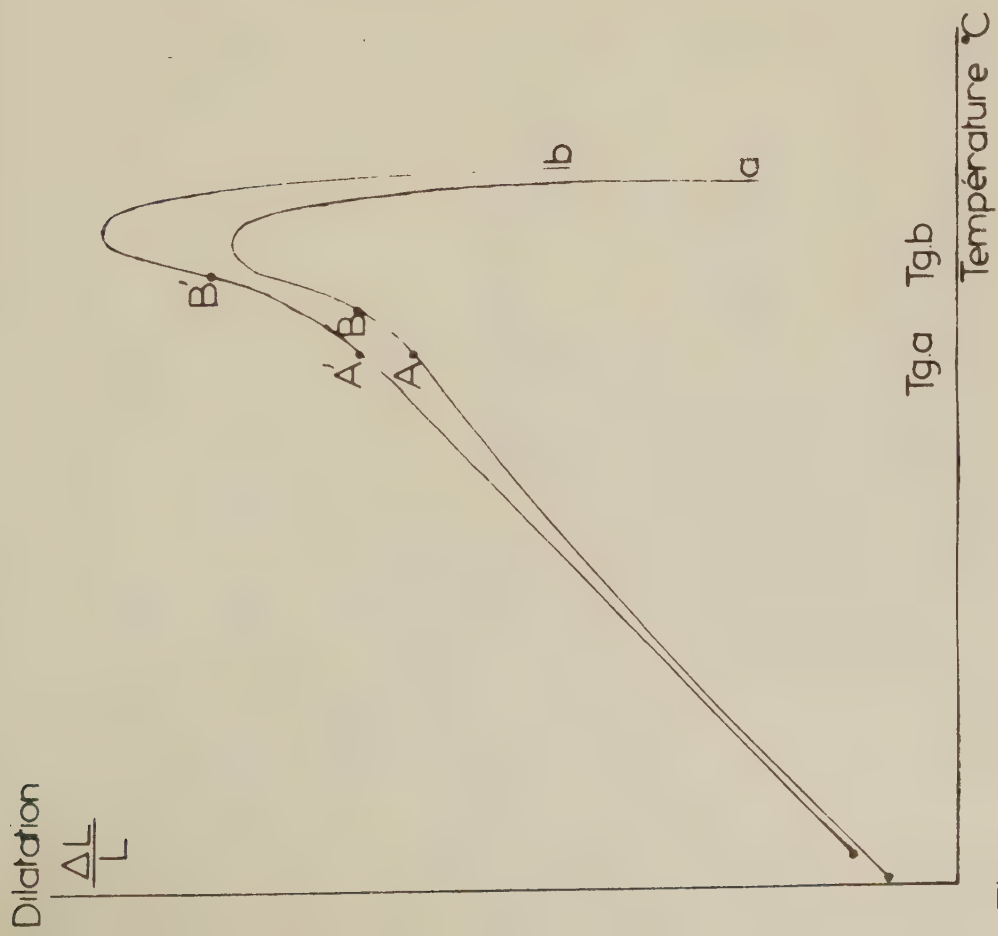


Fig. 8

Dilatation d'un verre plat brut d'étréage (a) et recuit en laboratoire (b).

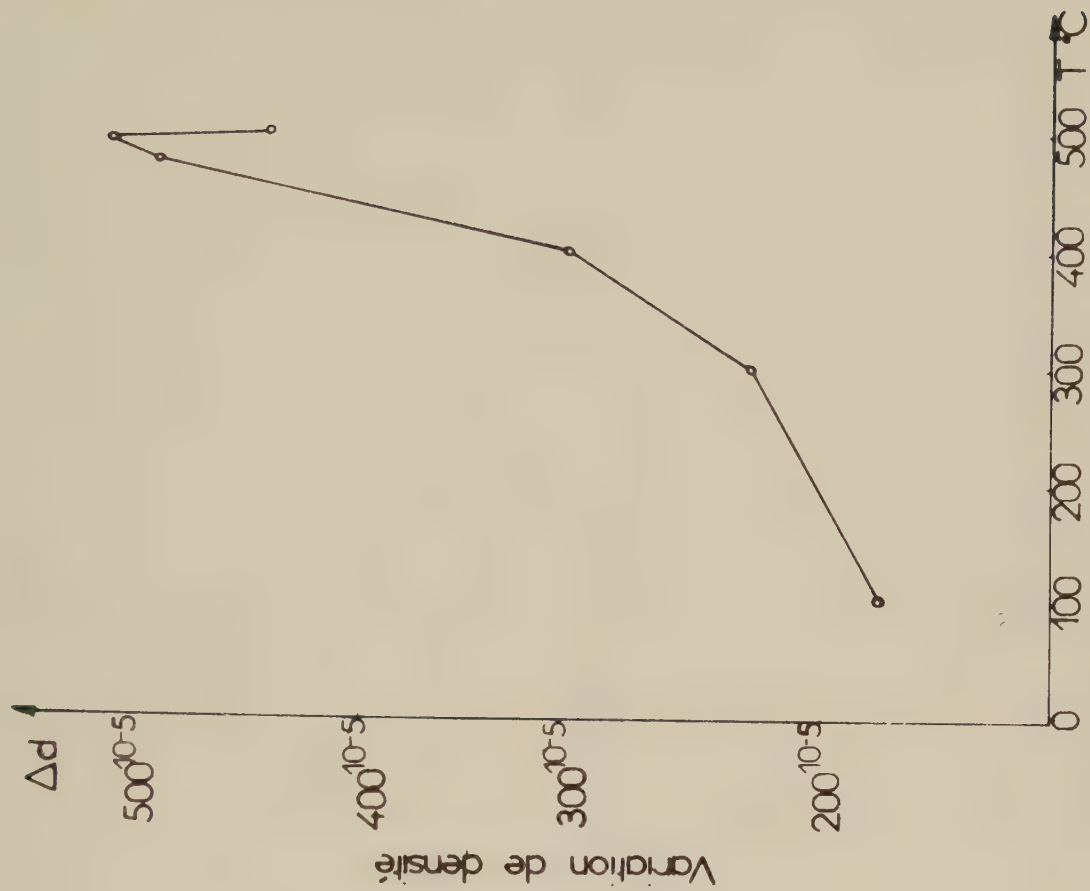


Fig. 9

Variation de l'accroissement de densité en fonction de la température.

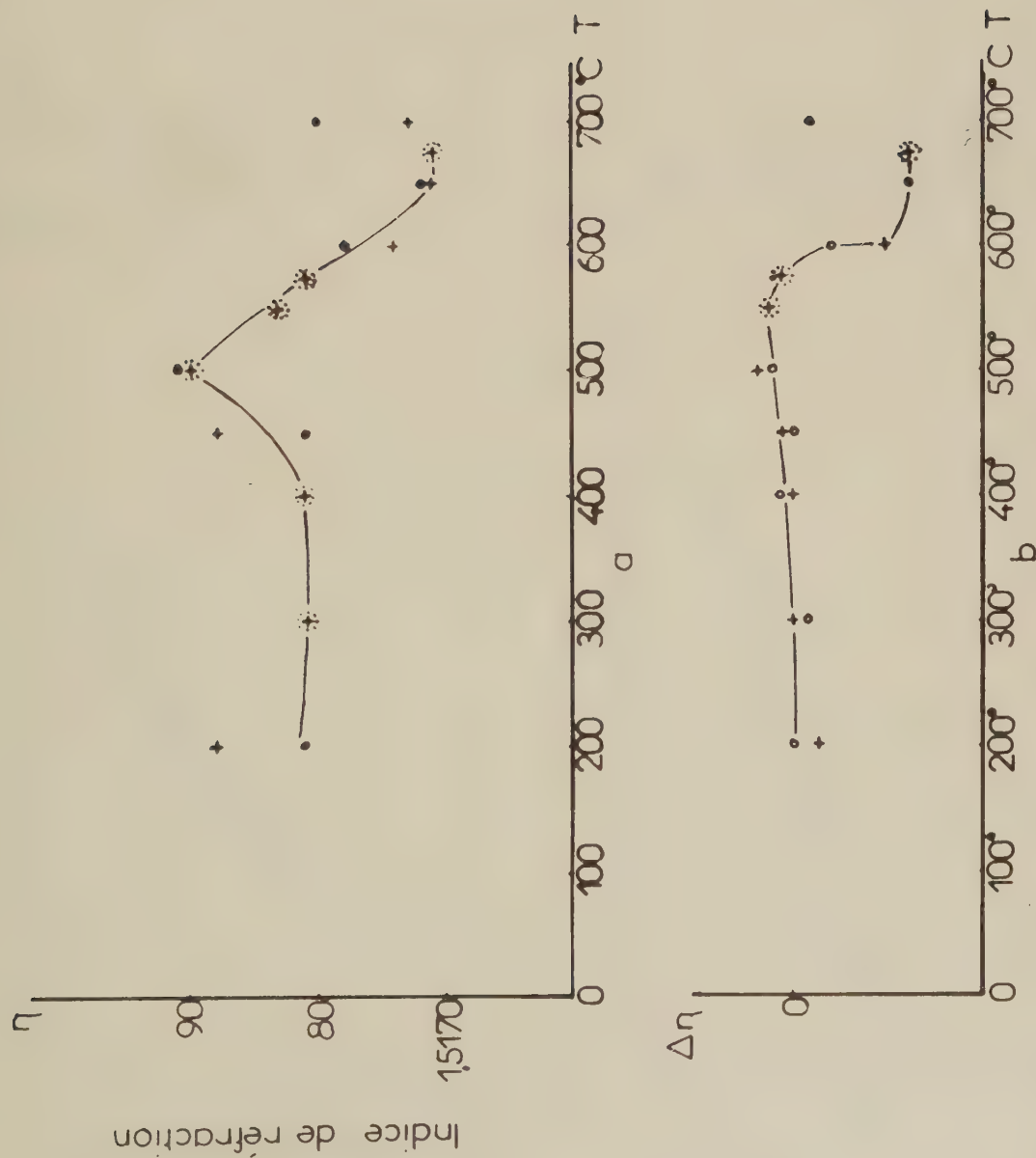


Fig.10 - L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température :
a - Variation de l'indice de réfraction.
b - Variation de la différence Δn de l'indice de réfraction des échantillons traités et non traités.

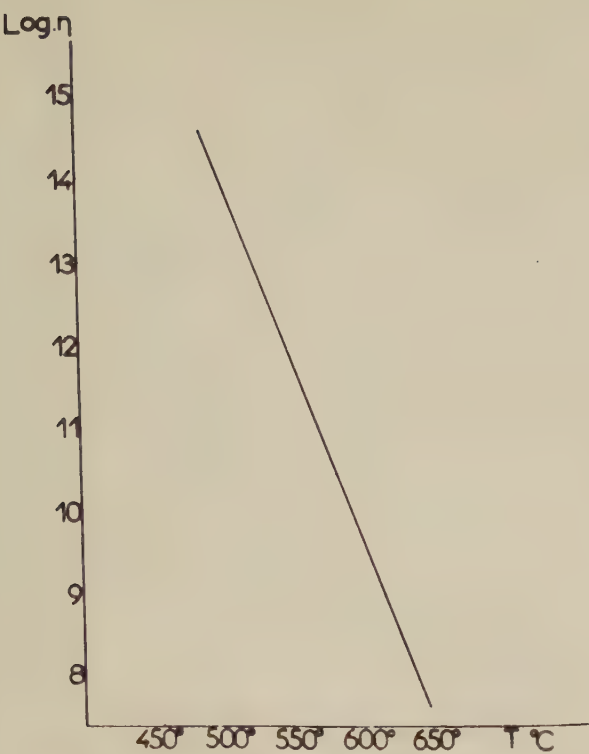


Fig. 11
Evolution de la viscosité en fonction de la température.

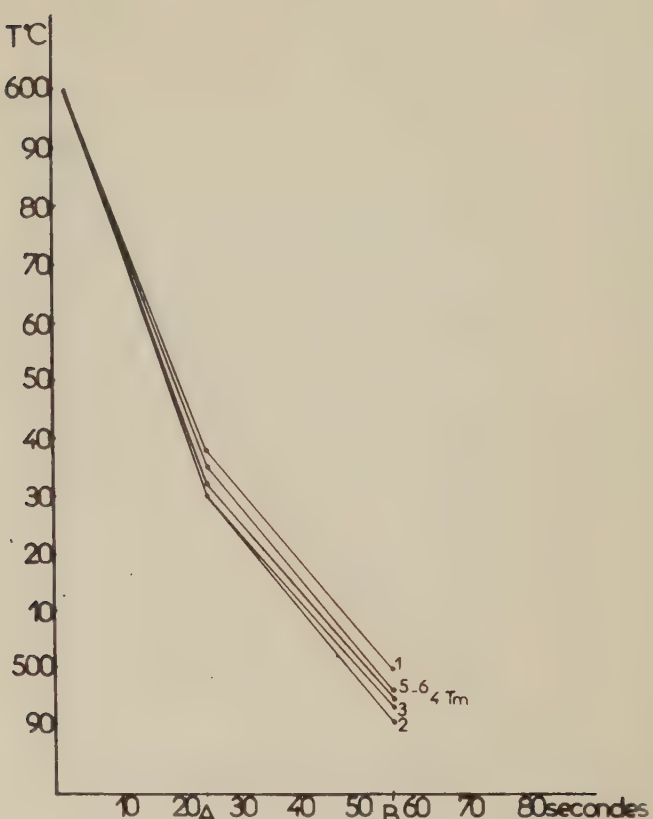


Fig. 12 - I
Aspects du refroidissement d'un verre plat de deux millimètres d'épaisseur étiré à différentes vitesses
Vitesse d'étirage = 112 cm/minute

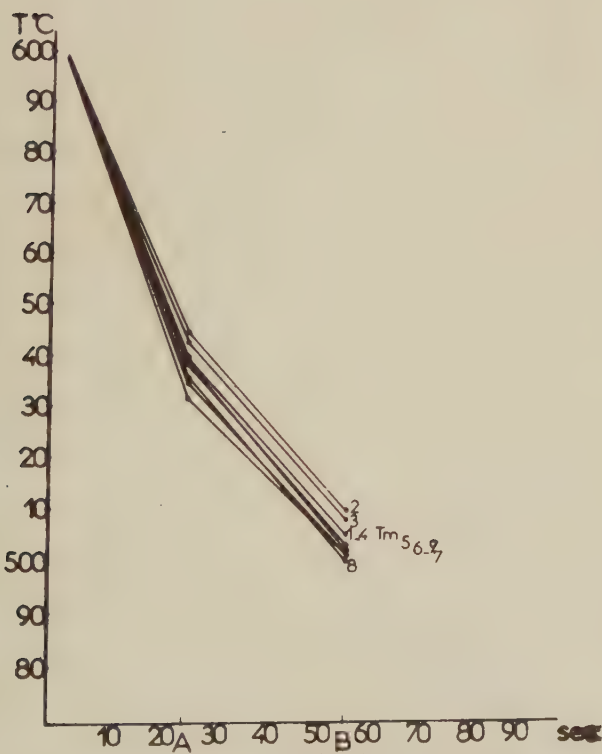


Fig. 12 - II
Aspects du refroidissement d'un verre plat de deux millimètres d'épaisseur étiré à différentes vitesses
Vitesse d'étirage = 115 cm/min

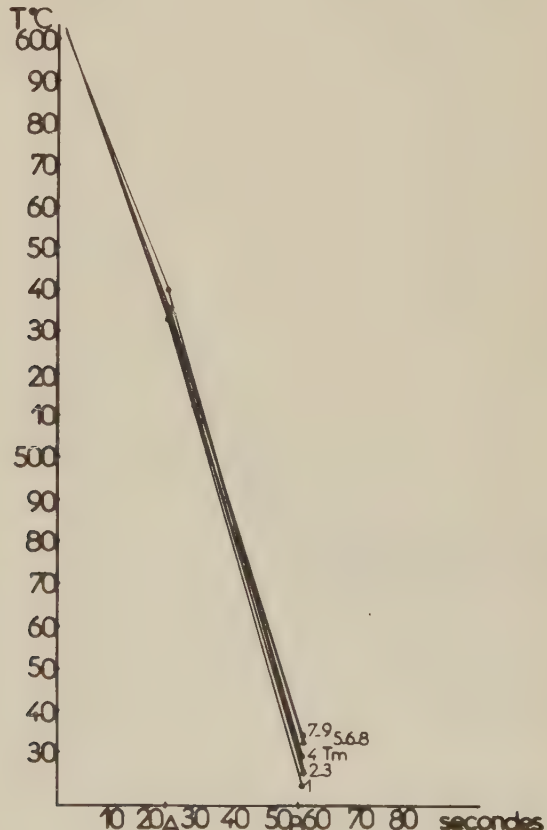
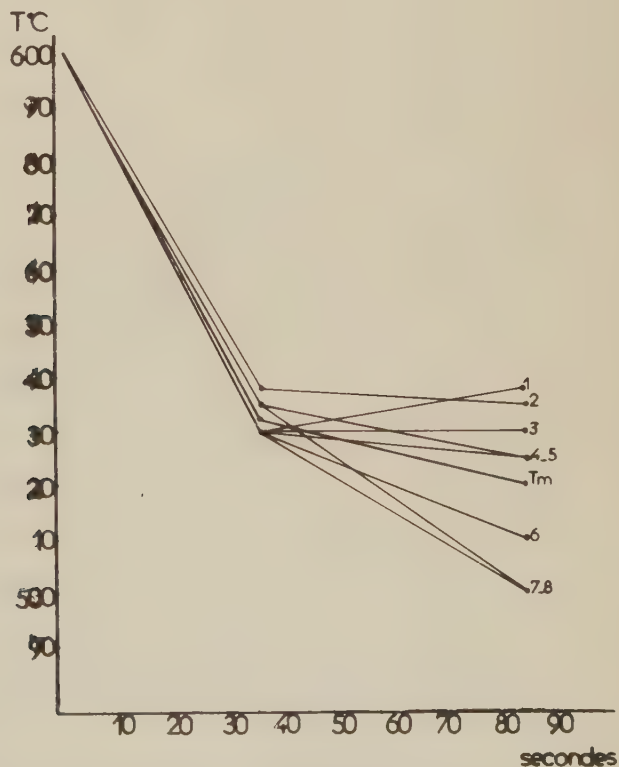
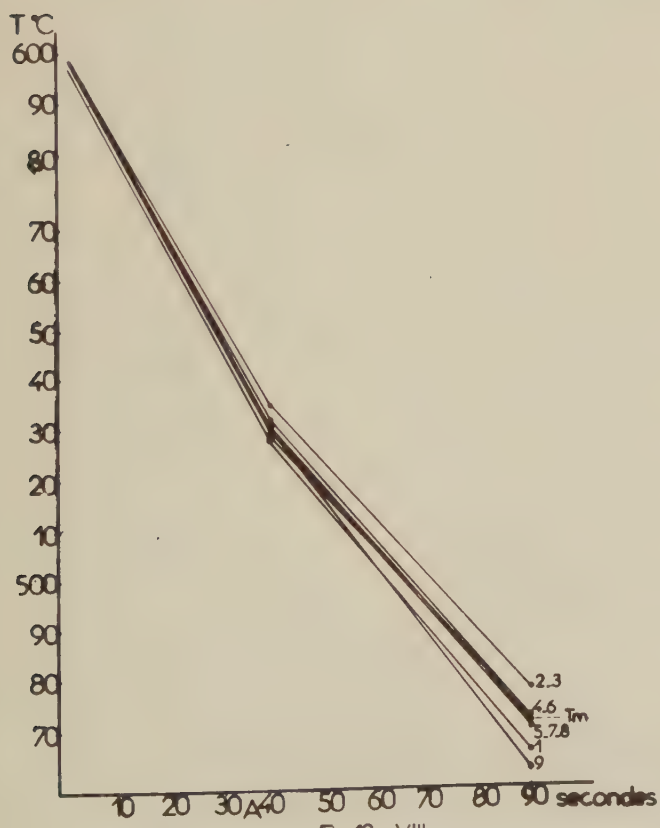
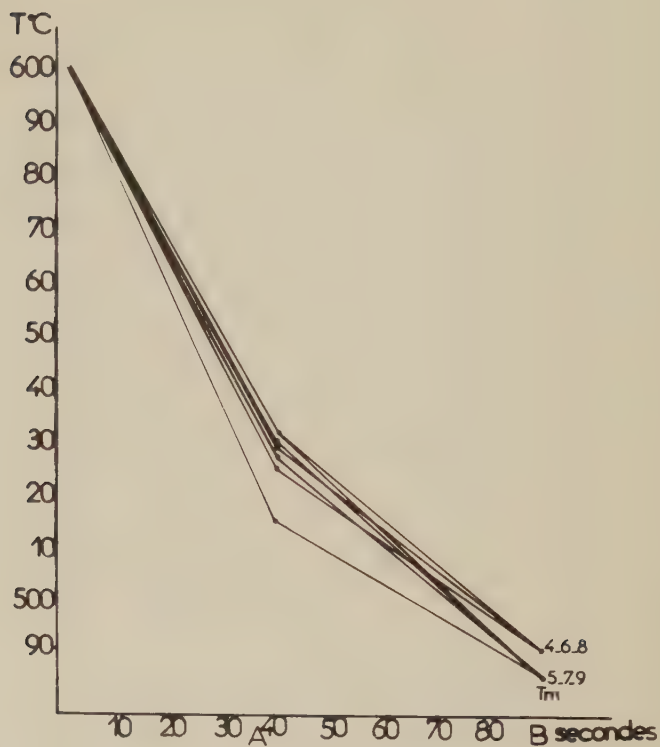
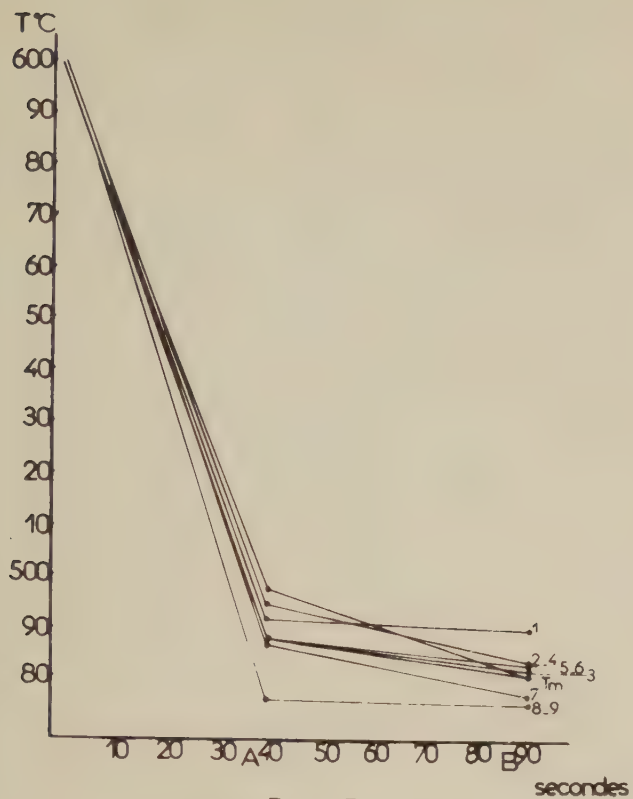


Fig. 12 - V
Aspects du refroidissement d'un verre plat de deux millimètres d'épaisseur étiré à différentes vitesses
Vitesse d'étirage = 112 cm/min



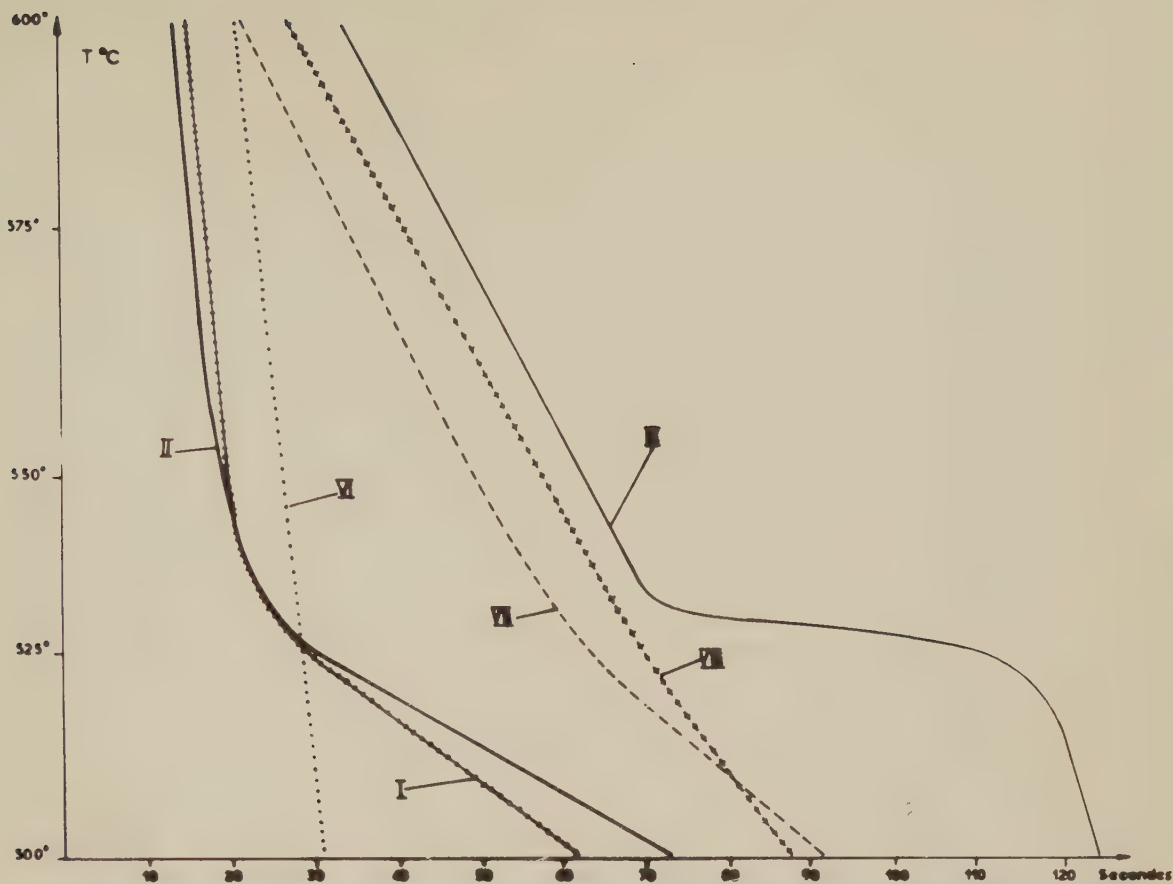


Fig.13 - Refroidissement du verre dans le domaine de transformation suivant différents régimes d'étirage. (Les chiffres romains désignent les jours d'observation)



Fig. 14

Variation de l'indice de réfraction dans le domaine de transformation au cours des traitements thermiques effectués au laboratoire et correspondant à quatre vitesses d'étirage.

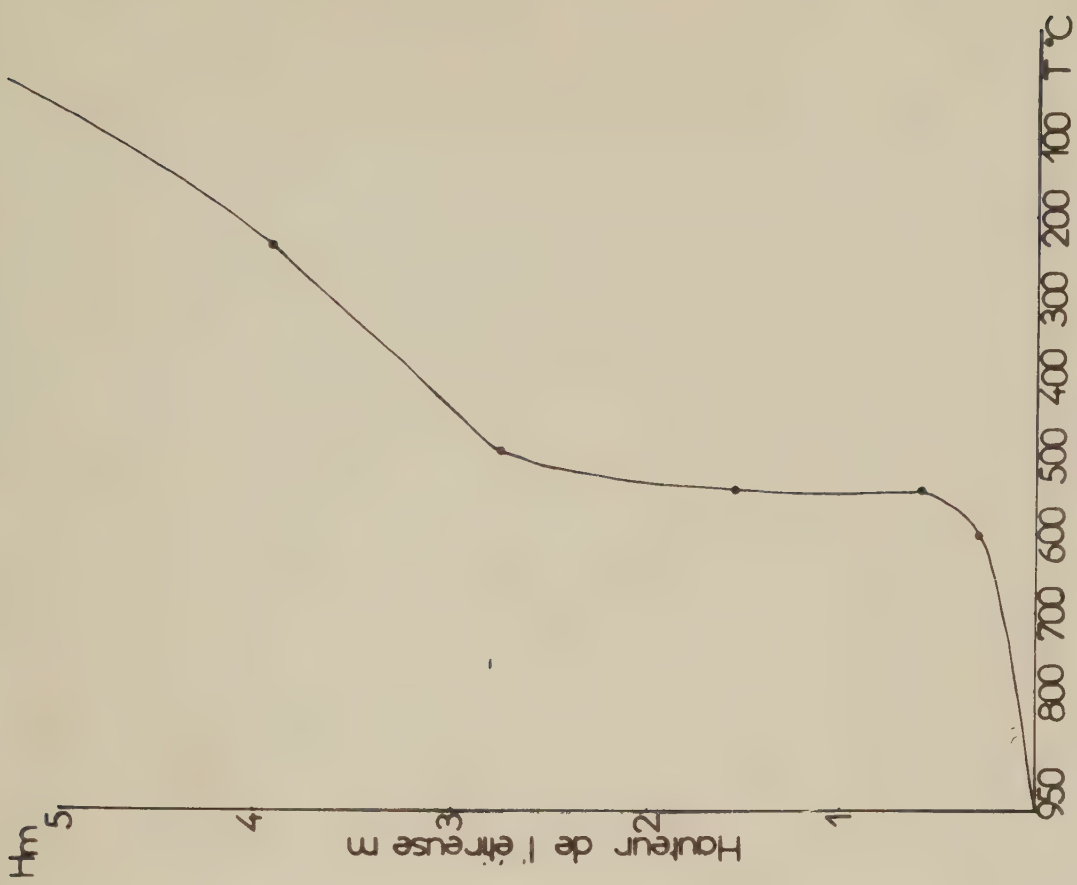


Fig 16
Courbe de refroidissement proposée pour l'étrépage du verre de 3mm

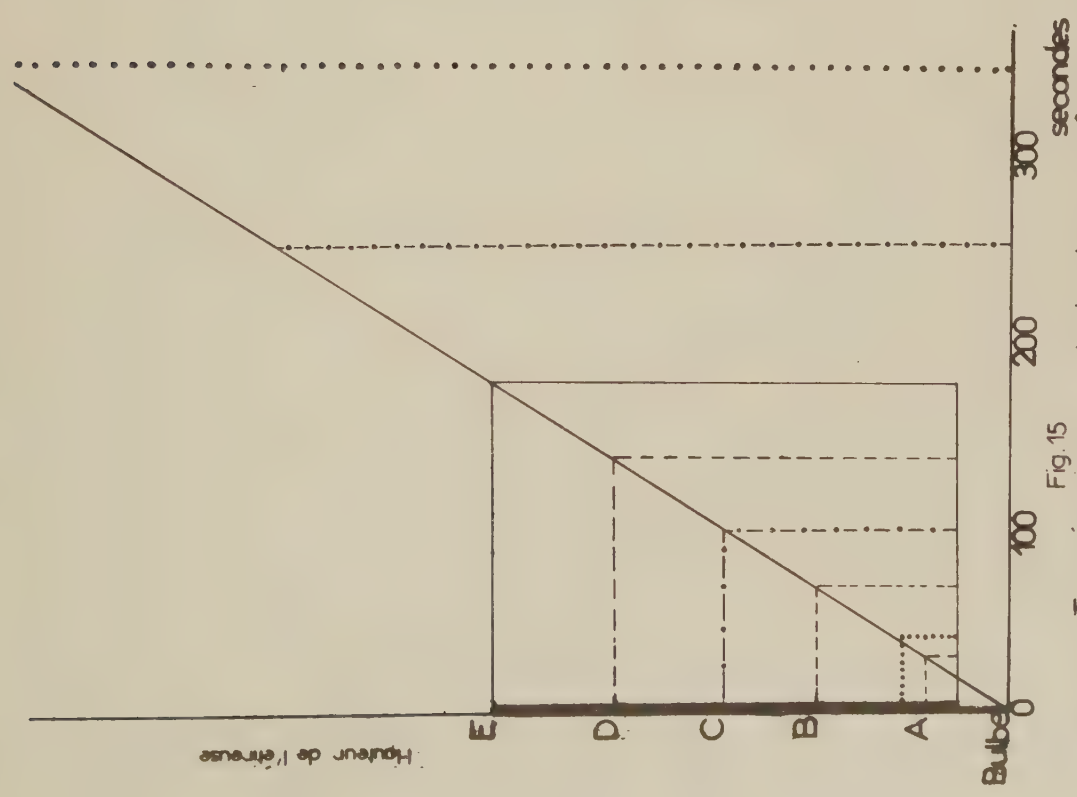


Fig. 15
Temps nécessaire pour que le ruban de verre atteigne différents niveaux de la hauteur de l'étrépage à un vitesse d'étrépage de 95 cm/minute.

- Legende
- A, B, C, D, E, F, niveaux de mesure de température
 - A = 28°, B 66°, C 98°, D 134°, E 173°, F 246°
 - Hauteur correspondante en domaine de transformation

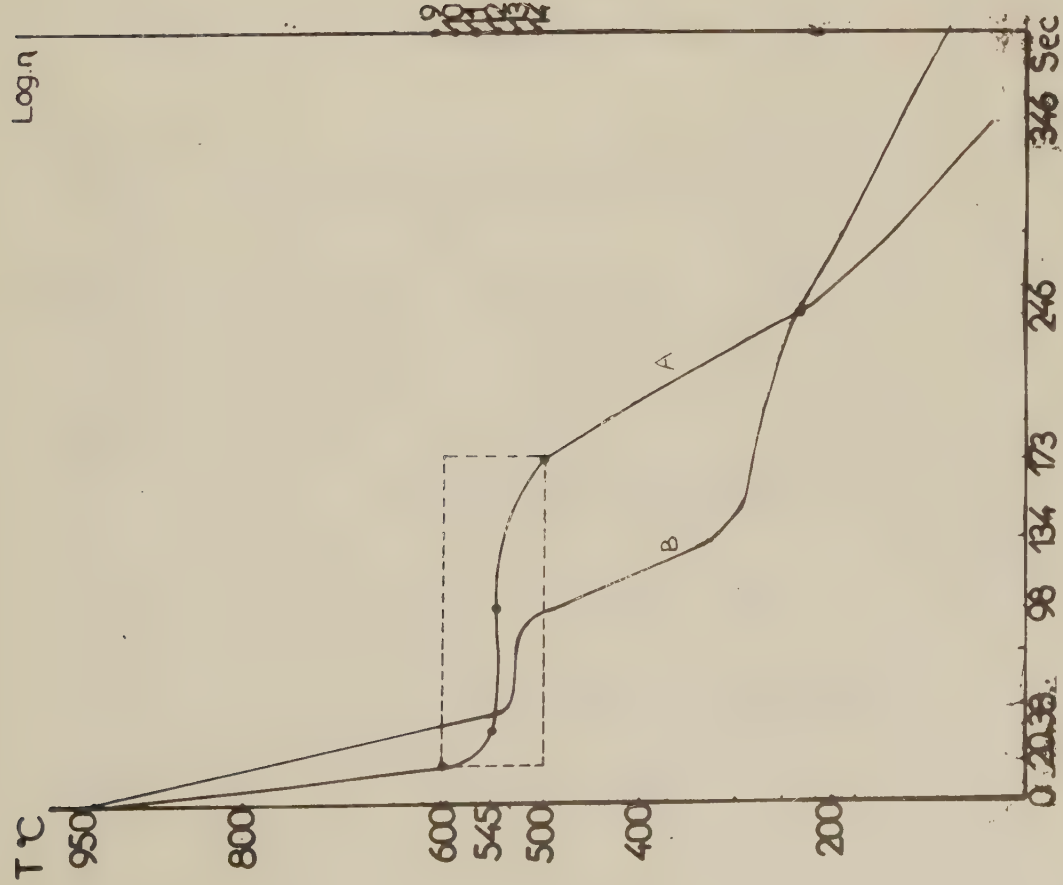


Fig. 17

Courbe de recuit proposée A comparée à une courbe de référence B (sur l'échelle de droite sont indiqués les logarithmes de la viscosité)

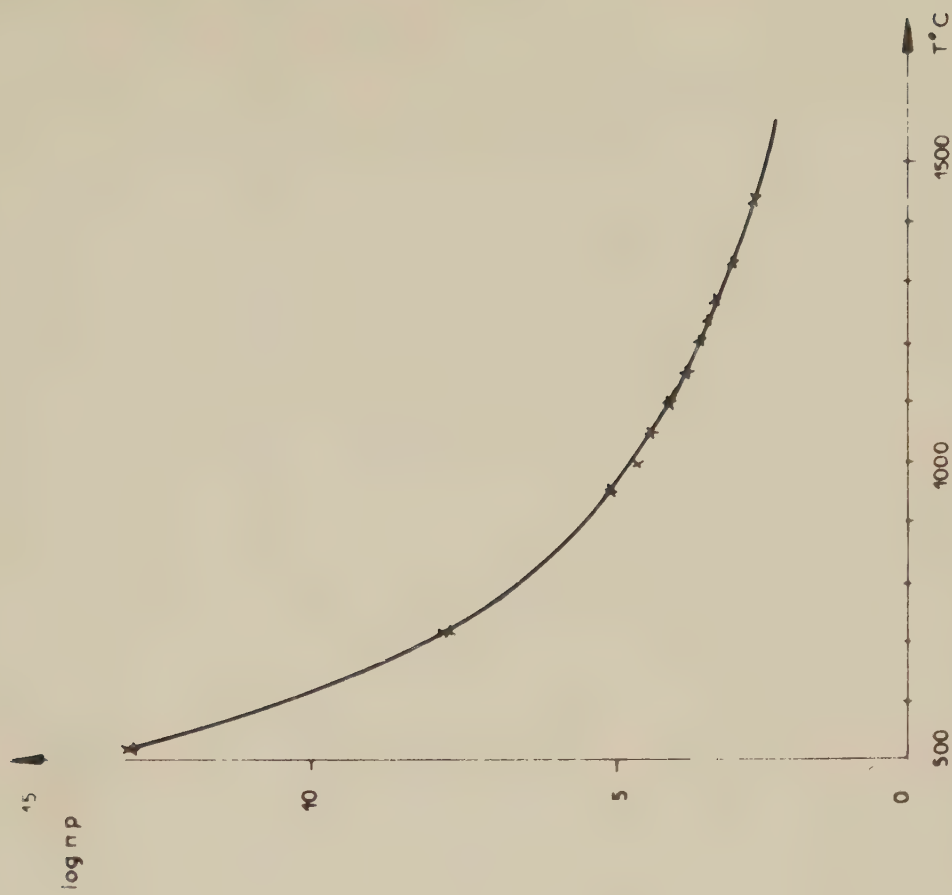


Fig. 18

Viscosité du verre à bouteille.

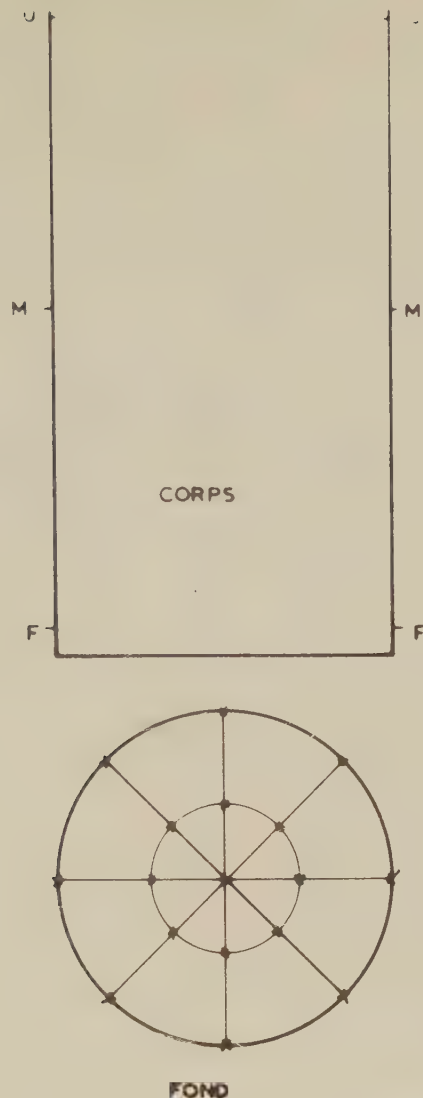


Fig. 19.

Schema d'une bouteille avec les points de mesures de l'épaisseur et de la densité.

U = Niveau correspondant A la courbure de l'épau (généralement à 180 mm du fond).

M = Niveau correspondant aux tensions maximales.

F = Niveau correspondant à la courbure corps-fond (généralement à 6 mm du fond).

- Sur le fond sont marqués les trois diamètres et deux circonférences à l'intersection desquels on a mesuré l'épaisseur.
- A chaque diamètre du fond correspond deux génératrices sur le corps.
- L'angle entre les diamètres varie en fonction des endroits de la plus grande et de la plus petite épaisseur sur la circonférence extérieure du fond.

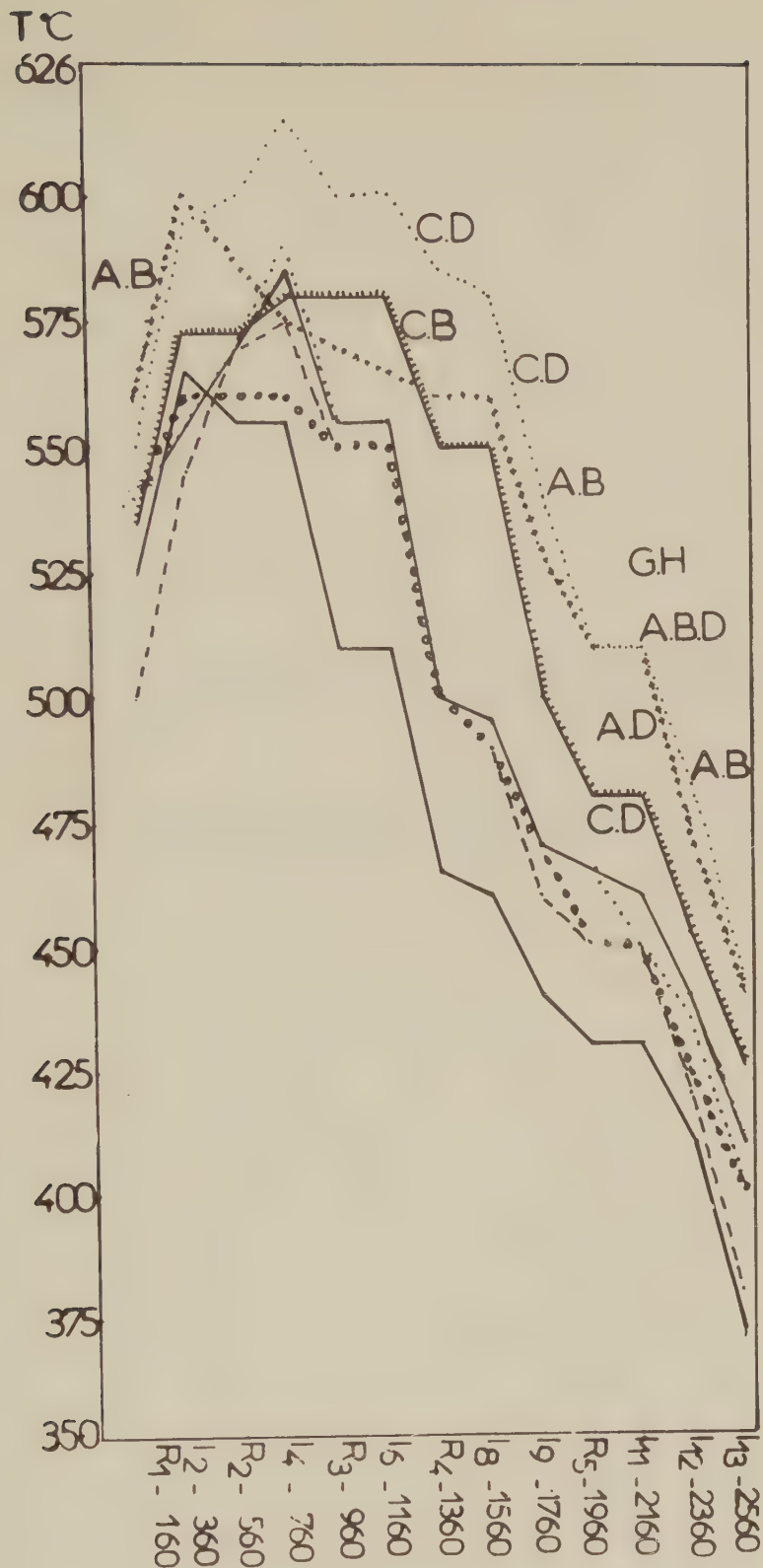


Fig. 20

Traitements thermiques successifs de la première série d'essais.

(R) régulateur et (I) indicateur désignent les point de mesure des températures sur la longueur de l'arche.

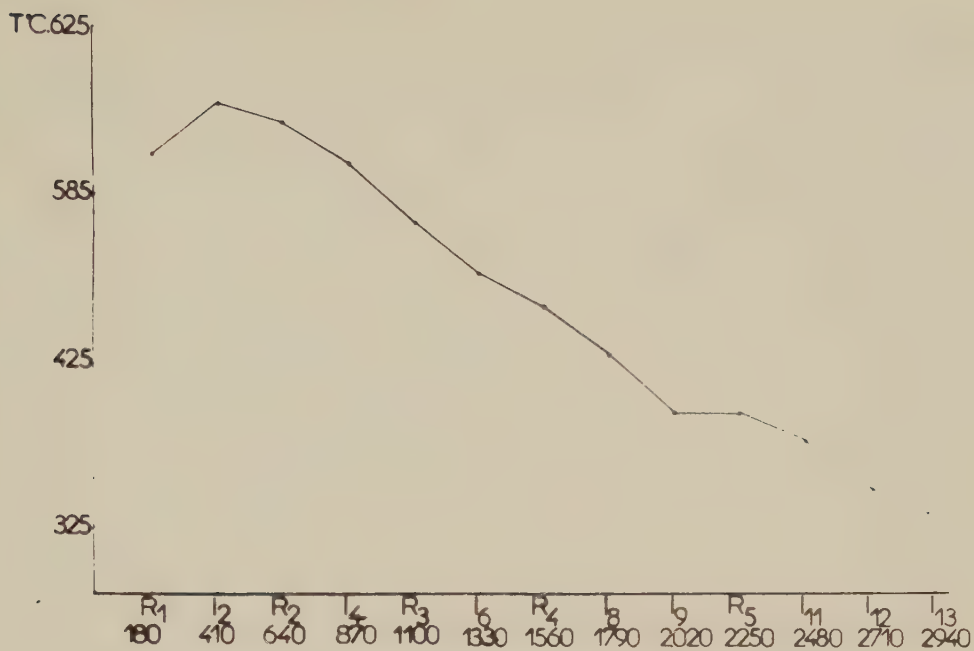


Fig 21

Traitement thermique correspondant à la deuxième série d'essais.
 R - (régulateur) et I (indicateur) désignent les points de mesure des températures sur la longueur de l'arche

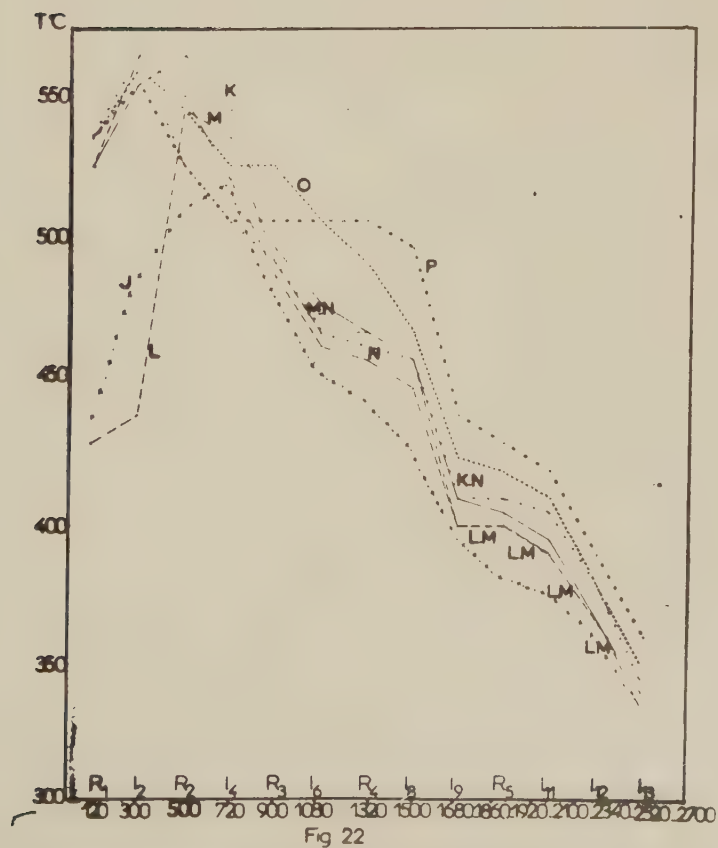


Fig 22

Traitement thermique successifs de la troisième série d'essais
 R (régulateur) et I (indicateur) désignent les points de mesure des températures sur la longueur de l'arche

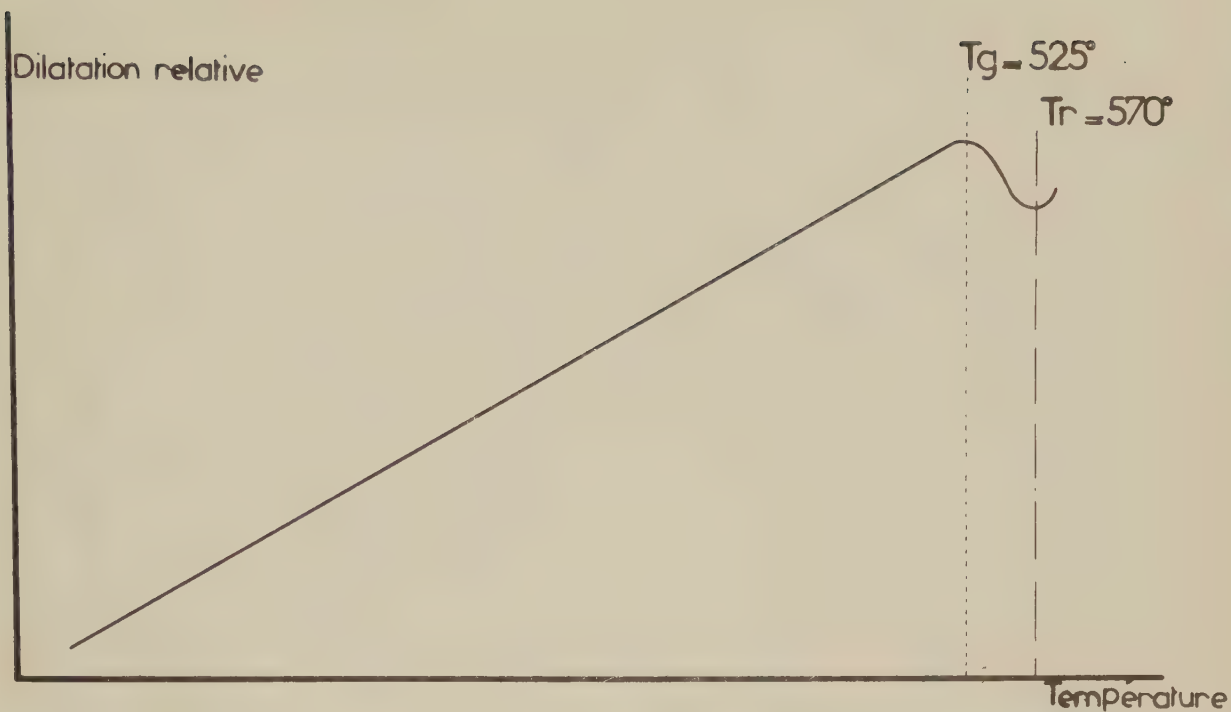


Fig. 23 _ Dilatation du verre à bouteille choisi comme échantillon

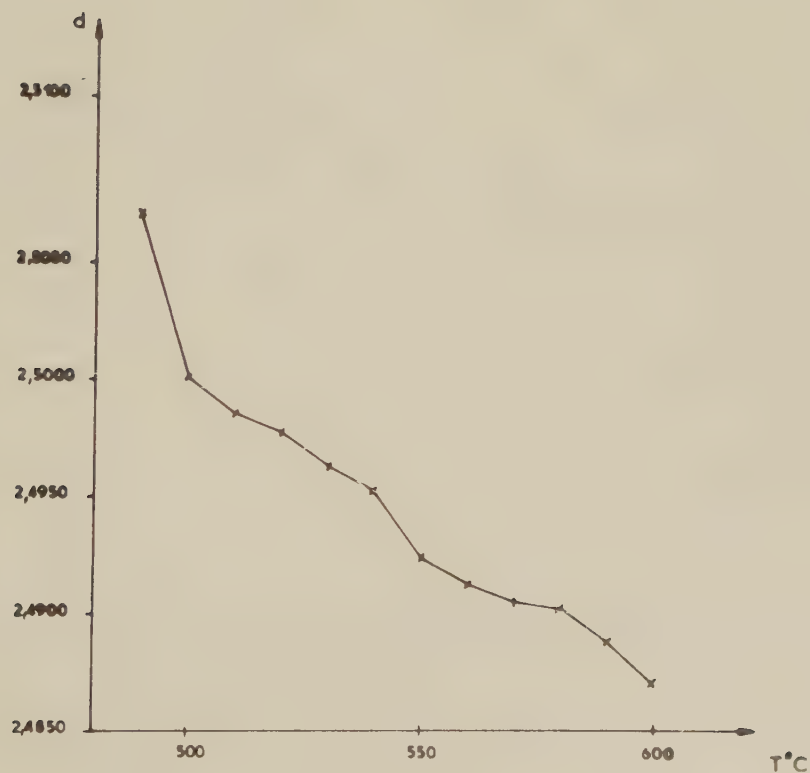


Fig 24

Densité des échantillons stabilisés à différentes températures du domaine de transformation.

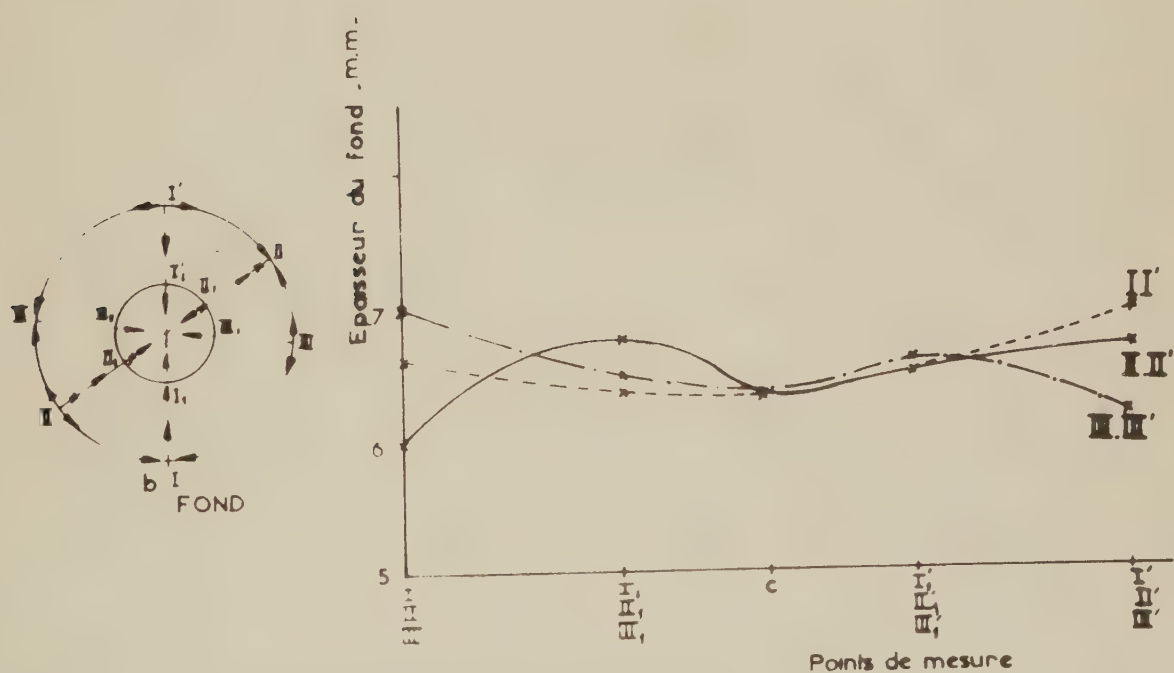
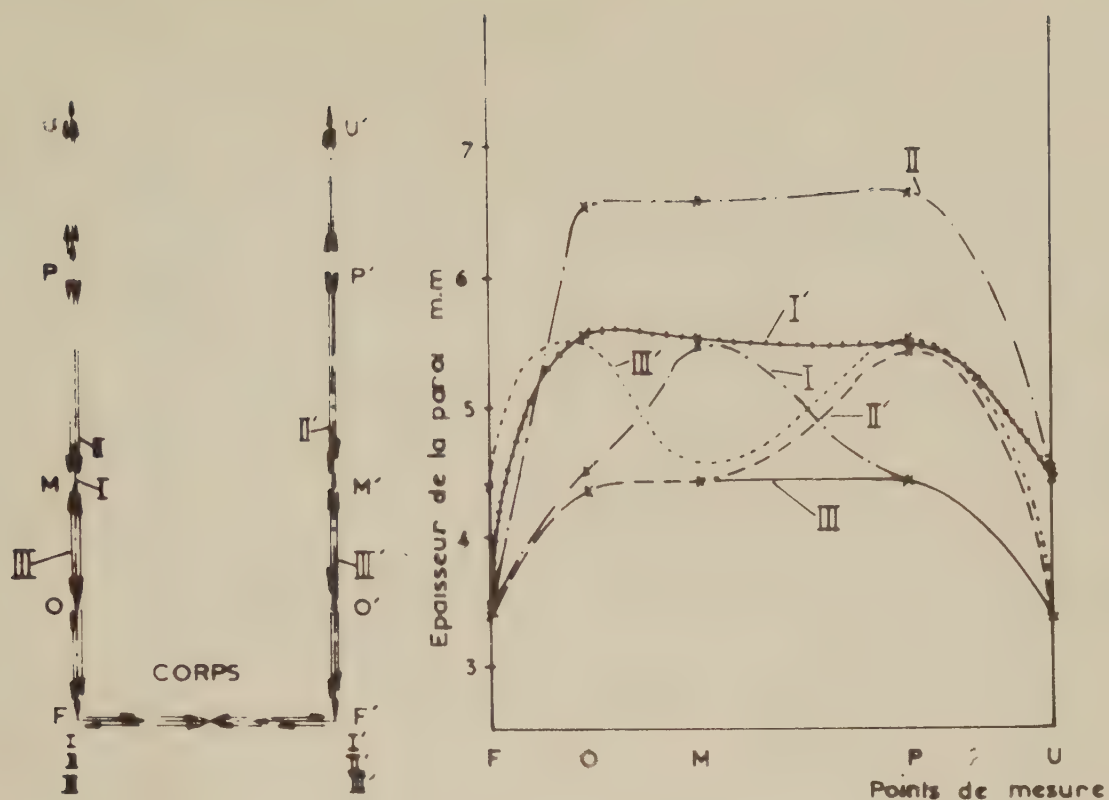


Fig.25- K1 - Répartition des épaisseurs mesurées sur le corps et le fond d'une bouteille.

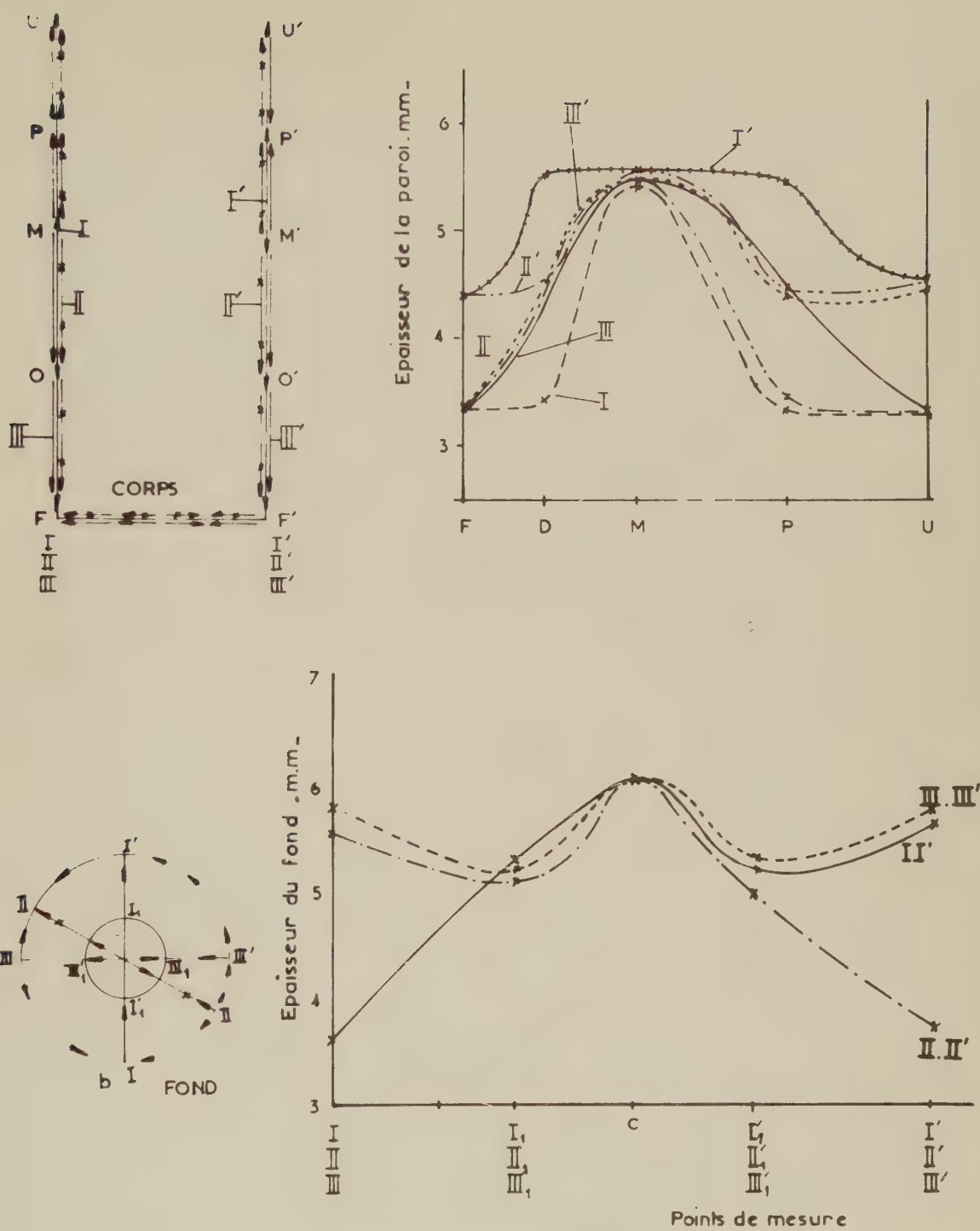


Fig.25 - O1 - Répartition des épaisseurs mesurées sur le corps et le fond d'une bouteille.

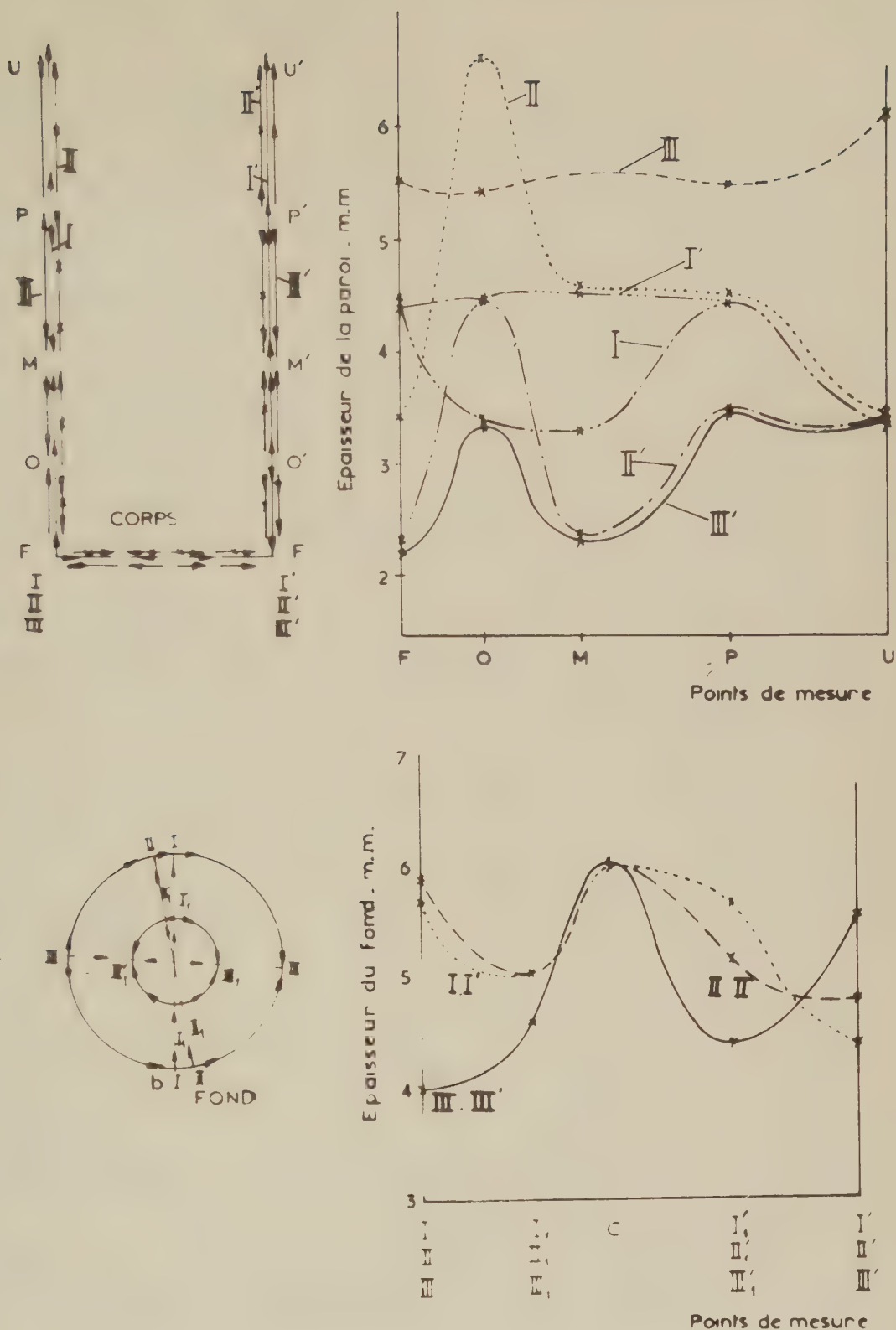


Fig. 25 - 04 - Répartition des épaisseurs mesurées sur le corps et le fond d'une bouteille

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - L.H. ADAMS & E.D. WILIAMSON
J. Franklin Institut. 190, p. 597-631 835-870 (1920)
Phys. Rev. 14. p. 99-114 (1920)
- 2) - T.D. ANDRIUHINA
Steklo i Keramika. p. 36 8 (1968)
- 3) - C. L. BABCOCK
Class Industry p. 137-142, 38 (1967)
- 4) - J. BAILEY & D.E. SHARP
J.A.C.S. 16 (8) p. 367-379 (1933)
- 5) - W. BALMFORTH & A. HOLLAND
Jour. Soc. Class. Techn. 29 p. 132 (1948)
- 6) - P. BALTA *
Tehnologia sticlei
Ed. 1967, p. 43-223
- 7) - P. BALTA & C. SPURCACIV
Publ. Ecole Polit. Bucarest 1970
- 8) - C. BONETTI
Vetro e Silicati p. 9-14, 1 (1965)
- 9) - K.J. BRAGINSKY
Steklo i Keramika p. 2-5, 11 (1966)
- 10) - P.W. COLLYER
J.A.C.S. 30 (11) p. 338-344 (1947)
- 11) - E.U. CONDON
American Journal of Physics p. 132-142, 2 (1954)

- 12) - B. DARAGAN
Verres et Refractaires p. 79-82, (1850)
Verres et Refractaires p. 135-143, 3 (1851)
- 13) - M. DOBRIN
Industria Usora p. 302-307, 5 (1969)
- 14) - R.W. DOUGLAS & C.A. JONES
J. Sci. Instr. p. 24-72, (1947)
J.S.G.T. p. 63, 1 (1947)
J.S.G.T. p. 301, 2 (1948)
- 15) - A.R. DUFF
J.A.C.S. p. 12-22, 11 (1947)
- 16) - S. FANDARLICK **
Prirucka pro sklo, wzitkovu keramiku a smalt - Praha, p. 116-126, (1963)
- 17) - P. FRANCHINOT
Verres et refractaires, p. 351-354, (1950)
- 18) - J.C. GHERING
J.A.C.S., p. 373-387, 11 (1944)
- 19) - J. CILLOD
Verres et refractaires, p. 163-172, 3 (1949)
- 20) - V. GOTARDI, G. BONETTI & M. NICOLETTI
Comptes rendues du VIIème Congres International du Verre, 27.1-27.9
- 21) - C. GUILLEMET
Berichte des verein Deutscher/Ingenieure, p. 13-18, 102 (1968)
- 22) - E. HAGY
Applied Optics, p. 833-835, 5 (1968)
- 23) - E. H. HAMILTON
- Symposium on nucleation and crystallisation in Glasses and melts
The American Ceramic Society apr. 1961

- Sixty third annual meeting, the American Ceramic Society, Toronto, 1961

24) - E. JENKEL

Glast. Bericht., p. 191-193, 16 (1938)

25) - E. KANAI

Symposium on defects in glass, Tokyo-Kyoto, p. 5-57, (1969)

26) - K. H. KARSCH

Glastechn. Bericht., p. 324-327, 5 (1962)

27) - O. KNAPP

Sprechsal für keramik glass-email-silicate, p. 133-135, 2 (1968)

28) - M.A. KNIGHT

J.A.C.S., p. 297-302, 11 (1945)

29) - A.A. LEBEDEF

Rev. d'optique, p. 1-30, 1 (1926)

30) - E.H. LEE, T. ROGERS & T.C. WOD

J.A.C.S., p. 480-487, 48 (1969)

31) - A. LEINE **

VIIIe Congres International du Verre, Bruxelles 1965, p. 71

32) - R. LILLIE **

J.A.C.S. 14, p. 502-511 (1931)

J.A.C.S. 16, p. 619-631 (1933)

J.A.C.S. 22, p. 367-374 (1939)

33) - J.T. LITTLETON & E.H. ROBERTS

J. Optical Soc. Am. 4, 108 (1919)

- 34) - O. MACH
Silikaty, p. 313-320, 4 (1964)
- 35) - A. MARCUSANU & V. GAZAN CORBASCA
- Ind. Usoara, p. 448-488, 7 (1969)
- " " " 222-229, 4 (1970)
- " " " 98-103, 2 (1970)
- 36) - MacMASTER
J.A.C.S. 28(1), p. 1-4, (1945)
- 37) - G. W. MOREY **
- The properties of Glass, Reinhold
Publishing Corporation, chp. 4, (1938)
- J.A.C.S. 28(11), p. 1-4 (1946)
- 38) - C.W. MOREY & H.E. ARVIN
Ceramic Abstract, p. 218, 6 (1933)
- 39) - J.C. MAXWELL
The scientific papers, Cambridge univ. press (1890)
- 40) - F. NAUDIN
Thèse, Paris (1953)
- 41) - M.V. OKHOTIN & T.D. ANDRJU-KHINA
Steklo i Keramika, p. 14-16, 3 (1968)
- 42) - A.R. PAYNE
Glass Industry, p. 191-194, 9 (1928)
- 43) - W. PRESTON
Glass Industry, p. 465-466, 10 (1945)
- 44) - L. PROD'HOMME
- Verres et Refractaires, p. 351-369, 6 (1957)
- " " " " 267-276, 5 (1958)
- Revue d'optique , p. 163, (1966)

- 45) - D. RADER
Expl. mecanica, p. 160-167, 7 (1967)
- 46) - C. RASBEREY
Appl. Optics, p. 21-24, 1 (1968)
- 47) - T. RATCLIFFE
Brit. J. Appl. Phys., p. 1190, 16 (1965)
- 48) - C.D. REDSTON & J.E. STANWORTH
Jour. of the Society of Glass
Technology, p. 31-40, 1948
- 49) - T. RUDNICIKA & M. PAKULSKA
Szkło i Ceramika, p. 463-467, 12 (1967)
- 50) - H. SCHULZE
Le verre
Ed. Institut du Verre, Paris 1968, p. 138-174
- 51) - E. SCHUSTER & F. RETMEYER *
Glastecna Berichte, 34, p. 130-133 (1961)
- 52) - E.D. SCUBBACH
Glass Technology, p. 101-109, 4 (1970)
- 53) - E. SEDDON
J. Sci. Inols., p. 376-378, 11 (1937)
- 54) - E.B. SHANA
Glass Engineering Handbook, 2e édition, p. 103-118
Mac Graw Hill Book Co Inc, New-York 1958.
- 55) - C. SNELL
Towards Automatic Measurement of Birefringence Nature ;
London, p. 78-79, 214 (1967)

- 56) - S. SPINER & A. NAPOLITANO
J.A.C.S. 39 (11), p. 390-394 (1956)
- 57) - C.R. SOONE
Class Industry, p. 198-201, 4 (1965)
- 58) - STASS - 1334-66
- 59) - M. TASHIRO
Glass Ind. 47, p. 366-367, 428-435 (1966)
- 60) - E.W. TAYLOR
J. Soc. Glass Technol. 34, p. 69-76 (1980)
J.A.C.S., p. 57-62, 27 (1944)
- 61) - H. TOBER
Glastechn. Berichte 34, p. 46 (1961)
" " 33, p. 33 (1960)
- 62) - T. TONITATO, V. GOTARDI - C. GOGONI
Vetro i Silicati, p. 17-18, 2 (1968)
- 63) - T. TONITATO, V. GOTARDI - G. GOGONI
Vetro i Silicati, p. 5-7, 13 (1969)
- 64) - A.Q. TOOL
J.A.C.S. 29, p. 240-253, (1946)
J.A.C.S. 31, p. 177-186, (1948)
B.A.C.S. 21, p. 13-15, (1942)
Nat. bur. standard 34 (2), p. 199-211, (1945)
- 65) - F.V. TOOLEY **
Handbook of Glass manufacture, p. 301-412
Ogden Publishing Company - New-York (1961)
- 66) - W. TRIER
Glastechnische Berichte, p. 433-437, 11 (1965)
Glastech. Berich., p. 253-258, 7 (1963)

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT :
THESE DE : DOCTEUR - INGENIEUR

NOM : BARBULESCU

Prénoms : Constantin

né le 24 MARS 19 29 à BUCAREST Roumanie Dép^t :

1ère THESE : APPLICATION DE CONSIDERATIONS STRUCTURALES AU RECUIT
INDUSTRIEL DU VERRE

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le 26 Novembre 71

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A. HERPIN

